N° D'ORDRE : 216.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES
## DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PHILIPPE WAHL

1re *THÈSE.* — ÉTUDE DU MOUVEMENT BROWNIEN INTERNE DES POLYMÈRES EN CHAINE PAR DES MESURES DE POLARISATION DE FLUORESCENCE.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 mars 1962 devant la Commission d'examen :

MM. Ch. SADRON, *Président.*
H. BENOIT,
S. NIKITINE,
R. CERF. } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1963

N° D'ORDRE : 216.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES
## DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PHILIPPE WAHL

1re *THÈSE.* — ÉTUDE DU MOUVEMENT BROWNIEN INTERNE DES POLYMÈRES EN CHAINE PAR DES MESURES DE POLARISATION DE FLUORESCENCE.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 mars 1962 devant la Commission d'examen :

MM. Ch. SADRON, *Président.*
H. BENOIT,
S. NIKITINE, } *Examinateurs.*
R. CERF.

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1963

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

*Doyen*, Professeur J. H. VIVIEN.

*Doyens Honoraires :* A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H. J. MARESQUELLE.

*Professeurs Honoraires :* Ed. BAUER, P. de BEAUCHAMP, L. BOUNOURE, A. CHRÉTIEN, H. CARTAN, Cl. CHABAUTY, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, G. FOEX, H. GAULT, L. HACKSPILL, A. HEE, Mme A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, H. OLLIVIER, G. RIBAUD, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, Et. WOLFF.

*Professeurs.*

| | | |
|---|---|---|
| H. WEISS | T | Physico-Chimie des Hydrocarbures. |
| G. HUGEL | T | Chimie du pétrole. |
| R. BONNET | T | Chimie biologique. |
| H. J. MARESQUELLE | T | Biologie végétale. |
| A. ROUSSEL | T | Calcul différentiel et intégral et Théorie des fonctions. |
| H. FORESTIER | T | Chimie générale. |
| Ch. SADRON | T | Physico-Chimie Macromoléculaire. |
| J. ROTHE | T | Physique du Globe. |
| P. LACROUTE | T | Astronomie. |
| J. H. VIVIEN | T | Zoologie et Embryologie expérimentale. |
| L. BOISSELET | T | Chimie analytique du Pétrole. |
| A. MAILLARD | TTP | Chimie. |
| S. GORODETZKY | T | Physique générale et Physique nucléaire. |
| L. SACKMANN | TTP | Mécanique des fluides. |
| J. BYE | T | Chimie minérale et Chimie physique. |
| R. LOMBARD | T | Chimie organique. |
| Mlle PEREY M | T | Chimie nucléaire. |
| Ph. PLUVINAGE | T | Physique expérimentale. |
| S. GOLDSZTAUB | T | Minéralogie et Pétrographie. |
| P. JOLY | T | Biologie générale. |
| H. BENOIT | T | Physique générale. |
| J. L. KOSZUL | T | Topologie. |
| P. CUER | T | Physique générale et Physique corpusculaire. |
| G. VIAUD | T | Psycho-Physiologie. |
| G. MILLOT | T | Géologie et Paléontologie. |
| R. LECOLAZET | PSC | Physique du globe. |
| H. SAUCIER | TTP | Minéralogie. |
| R. ROHMER | TTP | Chimie. |
| Mlle GILLET S | TTP | Paléontologie. |
| Mlle GAGNIEU A. | TTP | Botanique. |
| R. THOM | T | Mécanique rationnelle. |
| S. NIKITINE | T | Physique générale. |
| F. STUTINSKY | T | Physiologie générale. |
| B. WURTZ | PSC | Chimie biologique. |
| J. BRENET | TTP | Chimie Physique. |
| G. OURISSON | TTP | Chimie. |
| Fr. STEPHAN | PSC | Zoologie. |
| Cl. LEVI | TTP | Biologie générale. |
| A. COCHE | PSC | Physique nucléaire. |
| R. CERF | TTP | Physique. |
| M. BERGER | PSC | Mathématiques. |
| J. FRENKEL | PSC | Mathématiques. |
| P. TAGLANG | T | Physique. |
| J. P. LONCHAMP. | PSC | Physique. |
| J. BOSCHER | PSC | Mécanique des fluides. |
| A. DELUZARCHE | PSC | Chimie. |
| J. B. DONNET | TTP | Chimie Physique. |
| R. ARMBRUSTER | PSC | Physique. |
| A. ROCHE | PSC | Physique du globe. |
| L. HIRTH | T | Microbiologie. |
| J. YOCCOZ | T | Physique théorique. |

*Maîtres de Conférences.*

| | |
|---|---|
| J. PARROD | Chimie. |
| A. SIGOT | Zoologie. |
| J. COGNE | Géologie. |
| R. WEY | Minéralogie. |
| J. WUCHER | Physique. |
| A. FUCHS | Mathématiques. |
| Mme D. MAGNAC | Physique. |
| Mme M. BRINI | Chimie. |
| A. GALLMANN | Physique. |
| M. DAUNE | Physique. |
| J. P. ADLOFF | Chimie nucléaire. |
| P. MIALHE | Physiologie animale. |
| J. GREMILLARD | Mathématiques. |
| G. PERNY | Physique. |
| J. LEVISALLES | Chimie. |
| D. BERNARD | Méthodes Mathématiques de la Physique. |
| R. BARO | Physique. |
| G. LAPRAZ | Botanique. |
| H. DANAN | Physique. |
| M. ZISMAN | Mathématiques. |
| E. DANIEL | Physique. |
| F. NORGUET | Mathématiques. |
| P. CHEVALLIER | Physique. |
| J. LERAY | Physique. |
| H. DURANTON | Botanique. |
| R. WEISS | Chimie. |
| P. CARTIER | Mathématiques. |

*Secrétaire* ..... G. SAINT-PE.

*A Monsieur Charles SADRON*

*A Monsieur Henri BENOIT*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549214_0050

*A MES PARENTS*

*en hommage affectueux et reconnaissant*

*A MA FEMME*

*Son affection a su m'apporter*
*un soutien constant*

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les macromolécules de Strasbourg.

Je tiens à assurer M. le Professeur Charles SADRON qui m'y a accueilli, de l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

Je désire exprimer toute ma reconnaissance à M. le Professeur Henri BENOIT qui dirigea mes recherches et dont les nombreux conseils me furent très précieux au cours de cette étude.

La partie théorique de ce travail fut l'objet de plusieurs discussions avec M. le Professeur Roger CERF dont les remarques et les suggestions me furent très profitables. Je l'en remercie très vivement. Je remercie également M. le Professeur ULLMAN qui a bien voulu examiner très attentivement le développement mathématique de la théorie.

J'ai bénéficié pour mes préparations chimiques de l'hospitalité et de l'aide du Service de Chimie du C.R.M. C'est un plaisir pour moi d'évoquer les encouragements que M. le.Professeur Jacques PARROD m'a prodigués outre ses conseils très utiles. Je l'en remercie ainsi que M. REMPP, HERZ, MONTEIRO et RUEFF.

Le docteur WEBER de Scheffield ainsi que le docteur JOHNSON de Cambridge m'ont accueilli dans leur laboratoire, durant deux stages de courte durée, dans la technique de conjugaison des macromolécules. Je les en remercie très vivement.

Enfin je remercie M^me^ VILLAIN et M^me^ J. WEBER qui ont effectué pour moi des mesures de diffusion de la lumière et de viscosité ainsi que M. SIMONIN dont l'aide technique m'a été précieuse.

## INTRODUCTION

Lorsqu'on éclaire une substance par une radiation électromagnétique faisant partie d'une bande d'absorption, certaines des molécules de cette substance absorbent un photon et passent ainsi de l'état fondamental à l'état excité. Si les molécules perdent l'énergie, ainsi emmagasinée, en réémettant de la lumière sans passer par un état métastable, il y a fluorescence.

Les études théoriques [1, 2, 3] concernant les molécules organiques fluorescentes, montrent que dans de nombreux cas les oscillateurs d'absorption et d'émission sont localisés sur des groupes d'atomes liés entre eux par des systèmes de doubles liaisons conjuguées. Nous les appellerons groupes fluorescents. En outre, il s'agit le plus souvent d'oscillateurs linéaires.

De plus la réémission ne suit pas instantanément l'absorption. Si $\tau$ est la durée de vie moyenne de l'état excité, le nombre de molécules excitées au temps $o$ et qui sont encore à l'instant $t$ est :

$$n = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \qquad (1)$$

### *La polarisation de la flluorescence des solutions de molécules simples.*

Weigert [5] remarqua le premier que les solutions fluorescentes excitées par un faisceau dirigé émettaient de la lumière partiellement polarisée, la polarisation étant d'autant plus forte que le solvant était plus visqueux.

Wawilow et Lewischin [6] ont expliqué cet effet par l'influence du mouvement brownien de rotation. Une théorie approximative fut donnée par Lewschin [7]. F. Perrin développa la théorie rigoureuse pour les molécules sphériques [8] et ellipsoïdales [9] Ce cas fut repris récemment par Memming [10]. La formule de Perrin dans le cas des sphères est très bien vérifiée expérimentalement pour certaines substances [8].

Soit un faisceau linéairement polarisé suivant $oz$ et se propageant suivant $oy$ (fig. 1). Désignons par $I_1$, $I_2$, $I_3$ les trois composantes de l'intensité de fluorescence émise par un petit volume de solution.

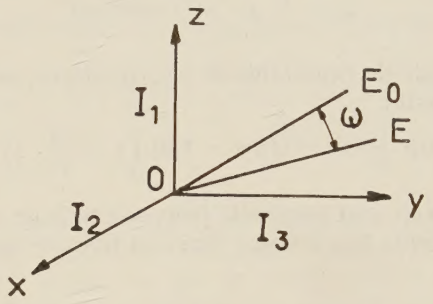



Fig. 1.

Le taux de polarisation de la lumière émise suivant $ox$ est donné par :

$$p = \frac{I_1 - I_3}{I_1 + I_3}. \qquad (2)$$

On démontre qu'il caractérise complètement l'état de polarisation de la solution fluorescente [8]. En particulier entre le taux de polarisation « $p$ » mesuré en lumière excitatrice, linéairement polarisée et $p_n$ mesuré suivant la même direction en lumière excitatrice naturelle, on a la relation :

$$p_n = \frac{p}{2 - p}. \qquad (3)$$

Considérons maintenant un oscillateur d'émission lié à une molécule sphérique. Soit $OE_0$ sa direction au moment de l'excitation. Par suite du mouvement brownien de rotation de la molécule qui le porte, au moment où il émettra, l'oscillateur sera en OE ayant tourné de $\omega$ (fig. 1).

F. Perrin a établi l'équation suivante :

$$(1/p - 1/3) = (1/po - 1/3)\frac{2}{3u - 1} \qquad (4)$$

où $u$ est la moyenne des $\cos^2 \omega$ entre le moment de l'excitation et celui de l'émission.

Afin de calculer cette quantité on considérera d'abord les oscillateurs excités à l'instant $o$ dans la direction $OE_0$ [11], et qui émettent à un instant $t$, déterminé. La moyenne de $\cos^2 \omega$ pour cet ensemble résulte de l'étude du mouvement brownien de rota-

tion d'une direction liée à une sphère. Son expression est ([8, 11]).

$$\frac{\overline{3\cos^2\omega - 1}}{2} = e^{-6Rt} \qquad (5)$$

où $R = \frac{kT}{6V\eta}$ est la constante de diffusion de rotation de la sphère avec $k$ = constante de BOLTZMANN, T = température absolue, $\eta$ = viscosité du solvant, V = volume de la sphère.

Puisque le nombre d'émission décroit suivant une loi exponentielle, on aura :

$$u = \frac{1}{\tau}\int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau}}\overline{\cos^2\omega}\, dt. \qquad (6)$$

A l'aide de l'ensemble de ces équations, on trouve finalement :

$$1/p - 1/3 = (1/po - 1/3)\left(1 + \frac{kT}{V\eta}\cdot\tau\right). \qquad (7)$$

Si V et $\tau$ sont constants pour une série de solvants on voit que 1/p est une fonction linéaire de $T/\eta$.

*po* est la polarisation extrapolée pour $T/\eta = O$. Elle est appelée polarisation fondamentale. On démontre théoriquement et on vérifie expérimentalement que $po \leqslant 0{,}5$ et on en déduit $p_{no} \leqslant 0{,}33$, à l'aide de la formule (3).

*Polarisation des solutions de Polymères fluorescents.*

Si un groupe fluorescent est lié chimiquement à une molécule de polymère, il est naturel de penser que l'étude de la polarisation de fluorescence puisse nous renseigner, sur le mouvement brownien interne de la macromolécule. Dans ce but, MAGAT et BRECHTBUHLER ([59]) et récemment NISHIJIMA et TERAMOTO ([60]) ont étudié des polymères portant un groupe fluorescent en bout de chaîne. Il nous a semblé intéressant d'étudier le cas où le groupe fluorescent occupe une place quelconque sur le squelette de la chaîne. Notre travail comprend une partie théorique et une partie expérimentale.

PREMIÈRE PARTIE

# ÉTUDES THÉORIQUES ET APPAREILLAGE

## I. — Polydispersité.

Il arrive souvent que les substances macromoléculaires naturelles ou synthétiques ne puissent être caractérisées par une seule masse moléculaire. On dit alors qu'elles sont polydisperses. Nous examinerons d'abord le cas simple de molécules sphériques n'ayant pas toutes la même taille.

### 1° *Polarisation de la lumière par un ensemble de molécules sphériques de taille non uniforme.*

La formule donnant le taux de polarisation d'une solution contenant ces molécules a été calculée par Weber ([12]). Nous en donnons ici une autre démonstration simple par un raisonnement qui se rapproche de celui que nous emploierons dans le cas d'un modèle de polymère en chaîne. Nous donnerons ensuite quelques propriétés de la courbe $1/p = f\ (T/\eta)$ résultant de l'équation trouvée, qui nous serviront plus tard dans l'analyse de nos résultats expérimentaux.

— Nous supposons que les molécules envisagées portent des oscillateurs identiques, mais n'ont pas toutes le même volume. Soit $n_i$ le nombre de molécules de volume $V_i$. Introduisons les quantités :

$$f_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \tag{8}$$

où la somme $\Sigma$ est étendue à toutes les espèces $i$ présentes dans la solution. Puisque pour toutes les molécules envisagées, le mouvement brownien est isotrope, nous pouvons calculer la polarisation de la solution par la formule (4) ([8]). Le cosinus carré moyen de l'angle de rotation de l'oscillateur d'émission relatif au mélange sera évidemment la moyenne de la même quantité relative à chaque espèce $i$. On a donc :

$$u = \Sigma f_i u_i \tag{9}$$

$u_i$ satisfait la relation (7) où V est remplacé par $V_i$. Il en résulte que (4) se met sous la forme :

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) \cdot \frac{1}{\sum_i \frac{f_i}{1 + \frac{kT}{\eta V_i} \cdot \tau}}. \tag{10}$$

Dans le cas où toutes les molécules sont des sphères identiques l'équation précédente redonne l'équation (7). Nous avons vu que la courbe $1/p = f\ (T/\eta)$ est une droite, si le volume et la durée de vie restent constants pour une série d'expériences données. Dans les mêmes conditions l'équation (10) définit une courbe dont la concavité est du côté de l'axe $T/\eta$. Il est alors facile de démontrer que lorsque $T/\eta$ devient très grand cette courbe possède une asymptote dont l'équation s'écrit :

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) \frac{V_w}{V_n} \left(1 + \frac{kT}{\eta V_w} \cdot \tau\right) \tag{11}$$

ou

$$V_n = \Sigma f_i V_i \tag{12}$$

est une moyenne en nombre et

$$V_w = \frac{\Sigma f_i V_i^2}{\Sigma f_i V_i} \tag{13}$$

peut être appelée moyenne en poids par analogie avec les quantités utilisées dans l'analyse de la polydispersité des masses moléculaires des macromolécules.

Par ailleurs pour $T/\eta$ nul la courbe admet une tangente dont nous avons également établi l'équation :

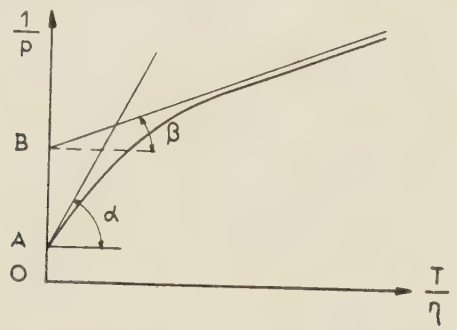
$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) \left(1 + \frac{kT}{V_{-1}\eta}\right) \tag{14}$$

avec :

$$V_{-1} = \sum \frac{f_i}{V_i}. \tag{15}$$

Les trois moyennes $V_w$, $V_n$, $V_{-1}$ caractérisent d'une manière simple le mélange étudié et peuvent être déterminées facilement dès que l'on connaît la courbe expérimentale. La figure 2 donne l'allure

générale d'une courbe et la façon dont on peut déterminer $V_w$, $V_n$ et $V_{-1}$.




$$OA = \frac{1}{p_1} \qquad \operatorname{tg}\alpha = \frac{kT}{V_1}\left(\frac{1}{p_1} - \frac{1}{3}\right)$$

$$OB = \left(\frac{1}{p_1} - \frac{1}{3}\right)\frac{V_w}{V_n} + \frac{1}{3} \qquad \operatorname{tg}\beta = \frac{kT}{V_n}\left(\frac{1}{p_1} - \frac{1}{3}\right)$$

Fig. 2. — Détermination des moyennes $V_w$, $V_n$, $V_{-1}$.

2° *Extension de la notion de polydispersité.*

Le calcul général du taux de polarisation des solutions contenant des molécules ellipsoïdales identiques a été effectué par F. Perrin [9] et repris par Memming [10] dans le cas des ellipsoïdes de révolution. Si on examine, en particulier, les formules dérivées par cet auteur, on observe que dans le cas où l'angle entre les oscillateurs d'absorption et d'émission est faible (excitation par la première bande d'absorption) on peut reproduire la variation du taux de polarisation avec $T/\eta$, par un mélange de trois sphères fictives. Les proportions de ces sphères dépendent de la position des oscillateurs avec les axes de l'ellipsoïde. Cette remarque reste valable pour le cas spécial traité par Weber [12], d'un ensemble d'ellipsoïdes portant des groupes fluorescents orientés au hasard par rapport aux axes de la molécule. La première formule donnée par Weber [12] fut reconnue inexacte par l'auteur [61].

La formule exacte obtenue soit par la même méthode que Weber [12], soit en partant des équations de F. Perrin [9] est :

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) \cdot \frac{5}{\dfrac{1}{1+6R_1\tau} + \dfrac{2}{1+2(2R_2+R_1)\tau} + \dfrac{2}{1+(5R_1+R_2)\tau}}$$

où :

$$R_1 = \frac{kT}{6\eta_0 V} r(p)$$

$$R_2 = \frac{kT}{6\eta V} s(p)$$

$R_1$ et $R_2$ sont les deux constantes de diffusion de rotation de l'ellipsoïde V son volume, $r$ (p) et $s$ ($p$) deux fonctions de l'allongement $p$. On vérifie que les volumes des trois sphères équivalentes sont donnés par les formules :

$$V_1 = \frac{V}{r}$$

$$V_2 = \frac{3V}{2s + r}$$

$$V_3 = \frac{6V}{5r + s}.$$

On peut calculer ensuite les trois moyennes définies à l'aide de l'asymptote et de la tangente initiale. En particulier si $p$ est infini on a :

$$V_w = V_1$$

$$V_n = \frac{V_1}{5}$$

$$V_{-1} = 2V.$$

En outre, nous verrons dans la suite de ce chapitre qu'on peut trouver un ensemble de sphères équivalentes au modèle de polymère que nous traiterons.

Il semble donc, que d'une façon générale, les courbes de dépolarisation de fluorescence en fonction de $T/\eta$ puissent s'interpréter formellement en assimilant la substance étudiée à un mélange de sphères. Cette remarque fournit une base pouvant servir à l'analyse phénoménologique des résultats expérimentaux, analogue à la décomposition en temps de relaxations indépendants, utilisée pour les expériences de viscoélasticité.

## II. — Étude du modèle à sous-chaîne de Gauss.

1° *Introduction.*

Les molécules de polymère en chaîne sont formées par l'accolement successif de petites molécules identiques appelées monomères. Nous continuerons d'appeler monomère le groupe d'atomes incorporés dans la macromolécule et ayant appartenu à une petite molécule.

Nous supposerons qu'un oscillateur de fluorescence est localisé sur un monomère déterminé. Il faut, en outre, que cet oscillateur n'ait pas dans son voisinage un oscillateur identique, afin d'éviter la dépolarisation de concentration. On s'arrangera donc pour qu'une molécule ne comporte que très peu de groupes fluorescents.

Avec ces hypothèses l'état de polarisation de la fluorescence dépendra du mouvement brownien de rotation du résidu monomère. En principe, l'étude

de ce mouvement devrait s'appuyer sur une description complète du polymère tenant compte des liaisons de valence, des angles de valence et des empêchements de rotation sur les cônes de valence dus aux barrières de potentiel. On a pu tenir compte de ces données d'une manière satisfaisante pour expliquer les propriétés des polymères dépendant de la forme de la molécule à l'état d'équilibre (viscosité intrinsèque, diffusion de la lumière, diffusion de translation).

Par contre, les propriétés où intervient la déformation des molécules n'ont pu conduire jusqu'à maintenant à des traitements aussi satisfaisants.

Kirwood a construit un modèle ([13]) qui a été appliqué au calcul des fréquences d'absorption diélectrique des polymères, portant des moments électriques ([14, 15, 16]). Comme dans le modèle de Kuhn ([24]) la fréquence trouvée dépend de la masse moléculaire, ce qui n'a pas été vérifié par l'expérience.

Par contre, le modèle à sous-chaînes Gaussienne ([17, 18, 19]) prévoit une fréquence d'absorption indépendante de la masse et caractéristique de la sous-chaîne ([21, 22, 23]) fournissant une interprétation raisonnable des expériences ([57]). De même nous verrons que la théorie fait dépendre la polarisation de fluorescence des caractéristiques géométriques de la sous-chaîne. Il en résulte que l'application du modèle peut paraître moins justifiée pour ces propriétés qu'elle ne l'est pour les propriétés viscoélastiques (biréfringence d'écoulement dispersion de viscosité) où interviennent essentiellement un grand nombre de sous-chaînes.

Cependant l'utilisation de ce modèle est intéressante même s'il ne s'agit que d'une première approximation, car il nous permettra de voir par comparaison avec l'expérience les points sur lesquels il demande à être amélioré.

Par ailleurs, des travaux récents faits au laboratoire ([25]), tendent à montrer que certains polymères vinyliques contiennent des séquences rigides de monomères organisés, séparés par des parties amorphes où la rotation reste assez libre. Dans cette perspective, un modèle à chaînons rigides (chaîne d'arpenteur) peut sembler plus proche de la réalité. Dans un travail précédent ([26]), nous avons fait l'étude de ce modèle en supposant, pour simplifier, que les déplacements se font dans un plan, et nous avons pu donner une expression rigoureuse des carrés moyens et des doubles produits moyens des rotations browniennes élémentaires des chaînons. Cependant, lorsque le nombre de chaînons devient très grand les expressions trouvées sont difficiles à calculer et nous n'avons pas réussi à trouver une expression asymptotique. Quelques calculs numériques pour des configurations simples de la chaîne semblent montrer que les résultats à attendre d'un tel modèle ne sont pas essentiellement différents de ceux obtenus plus loin avec le modèle à sous-chaîne Gaussienne.

### 2° *Description du modèle.*

La chaîne est divisée en N sous-chaînes dont les N + 1 points de jonction sont désignés par

$$C_1, \ldots C_i, \ldots C_{N+1}$$

(fig. 3). Les configurations du polymère seront définies par les 3 N + 3 coordonnées des points

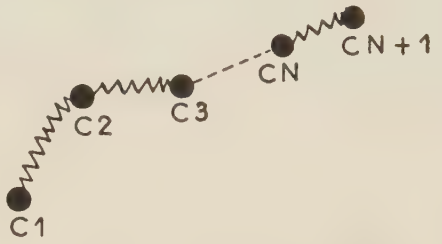



Fig. 3. — Schéma du modèle à sous-chaînes de Gauss.

$C_i$. Chacune des sous-chaînes est une chaîne de Gauss, c'est-à-dire que la distribution du vecteur joignant ses extrémités est donnée par la densité de probabilité :

$$W(\vec{r}_i) = C \exp -\frac{2r_i^2}{3l^2} \qquad (16)$$

Ceci implique que le nombre des résidus monomères est suffisamment grand dans la sous-chaîne.

En outre, les sous-chaînes sont librement articulées entre elles. Supposons maintenant que notre molécule « modèle » soit plongée dans un solvant. Elle est donc soumise à l'agitation brownienne. Nous chercherons d'abord à connaître le mouvement de l'un des points $C_i$.

Auparavant nous traiterons le cas simple du mouvement brownien de l'extrémité d'une sous-chaîne Gaussienne, dont l'autre extrémité est fixée à l'origine des coordonnées.

### 3° *Mouvement brownien de l'extrémité d'une chaîne de Gauss.*

Soit une chaîne de Gauss dont une des extrémités est (O) fixée à l'origine des coordonnées et dont l'autre est libre (C). On sait ([27]) que l'on peut retrouver la formule (16) qui donne la densité de présence de l'extrémité (C), en concidérant que ce point est en équilibre entre une force de diffusion moyenne et une force élastique.

$$\vec{K} = -\vec{r}\mu \qquad (17)$$

où

$$\mu = \frac{3kT}{l^2}. \qquad (18)$$

Supposons maintenant qu'au temps O notre point C soit dans un volume $dv$ dont les coordonnées sont données par les projections de $(\vec{r}_0)$. Nous voulons connaître la probabilité au temps $t$, que ses coordonnées soient définies par $\vec{r}$. Il nous faut donc écrire l'équation du mouvement du point. Le point C sera soumis, d'une part à la force élastique (17), et d'autre part à l'action du solvant que nous décomposerons suivant une méthode générale de calcul du mouvement brownien, en une force visqueuse $f_1 \vec{r}'$ et une force aléatoire $\vec{F}(t)$ fonction du temps. Le coefficient de frottement $f_1$ que nous introduisons ici, est un coefficient qui tient compte de la résistance que le solvant excerce sur la chaîne.

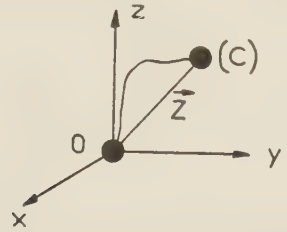



Fig. 4. — Mouvement Brownien de l'extrémité d'une sous-chaîne.

Nous écrirons l'équation du mouvement sous forme vectorielle. C'est l'équation de Langevin, relative à une particule liée par une force élastique :

$$m\vec{r}'' + f_1\vec{r}' + \mu\vec{r} = \vec{F}(t). \qquad (19)$$

Sa résolution est bien connue ([28, 29]). Nous ne considérerons ici que la solution très amortie ([29]), c'est-à-dire où $f/m$ est très grand vis-à-vis de $\mu/m$. La probabilité que nous cherchons est donnée par :

$$W(\vec{r}, t; \vec{r}_0)\, dv = \left[\frac{\mu}{2\pi kT\left(1 - e^{-\frac{2\mu t}{f_1}}\right)}\right]^{3/2} \exp - \frac{\mu}{2kT} \frac{\left(\vec{r} - \vec{r}_0 e^{-\frac{\mu t}{f_1}}\right)^2}{\left(1 - e^{-\frac{2\mu}{f_1} t}\right)} \cdot dv \qquad (20)$$

Lorsque $t$ tend vers l'infini, cette probabilité (20) se réduit à la formule :

$$W(\vec{r})\, dv = \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp - \frac{\mu \vec{r}^2}{2kT}\, dv$$

qui est l'expression de la formule de Boltzmann puisque $\frac{\mu \vec{r}^2}{2}$ représente l'énergie potentielle du système. Si on remplace $\mu$ par sa valeur (18) on retrouve bien la fonction de Gauss (16).

Connaissant la fonction de probabilité (20) on calcule facilement les valeurs moyennes suivantes pour la projection du vecteur $\vec{r}$ sur l'axe des $x$.

$$\bar{x}(t) = x_0 e^{-Rt} \qquad (21)$$

$$\overline{x^2}(t) = \frac{l^2}{3} + \left(x_0^2 - \frac{l^2}{3}\right) e^{-2Rt} \qquad (22)$$

où

$$R = \frac{\mu}{f_1} = \frac{3kT}{l^2 f_1} \qquad (23)$$

où $x_0$ et la projection du vecteur $\vec{r}_0$.

### 4° *Le mouvement brownien du vecteur joignant les extrémités d'une sous-chaîne.*

Considérons à nouveau notre molécule formée de N sous-chaînes Gaussienness et soit $(o, x, y, z)$ un trièdre de référence fixe. Les coordonnées du point $C_j$ seront définies par les projections du vecteur :

$$\vec{\rho}_j = \overrightarrow{OC_j}$$

tandis que le vecteur joignant les extrémités des sous-chaînes sera donné par :

$$\vec{r}_j = \vec{\rho}_j - \vec{\rho}_{j-1}. \qquad (17)$$

Comme dans le paragraphe précédent le solvant exerce sur le point $C_j$ une force visqueuse $-\vec{f}\vec{\rho}'_j$ et une force aléatoire $\vec{\Phi}_j$. Le coefficient $f$ rend compte du frottement sur les deux sous-chaînes adjacentes; on a donc $f = 2 f_1$.

Il en résulte que les équations du mouvement s'écrivent :

$$\begin{aligned} \vec{m\rho}''_j + \vec{f\rho}'_j + \mu\left[-\vec{\rho}_{j-1} + 2\vec{\rho}_j - \vec{\rho}_{j+1}\right] &= \vec{\Phi}_j \quad j = 2 \ldots N \\ \vec{m\rho}''_1 + \vec{f\rho}'_1 + \mu\left[-\vec{\rho}_2 + \vec{\rho}_1\right] &= \Phi_1 \\ \vec{m\rho}''_{N+1} + \vec{f\rho}'_{N+1} + \mu\left[-\vec{\rho}_N + \vec{\rho}_{N+1}\right] &= \vec{\Phi}_{N+1} \end{aligned} \qquad (25)$$

où

$$\mu = \frac{3kT}{l^2}.$$

Il serait plus correct de remplacer $f$ par $f_1$ dans les équations (1) et (N + 1) du système (25). Ceci perd de son importance si N est assez grand parce que l'influence des extrémités est alors négligeable.

Dans la suite, nous nous intéresserons aux vecteurs $\vec{r}_j$. Les équations correspondantes s'obtiennent simplement en soustrayant la $(j-1)^e$ équation du système (25) de la $j^e$ $(j = 1 \ldots N + 1)$. On obtient

le système d'équations différentielles suivant :

$$\left.\begin{array}{l} \overrightarrow{mr''_j} + \overrightarrow{fr'_j} + \mu\left[-\overrightarrow{r_{j-1}} + 2\overrightarrow{r_j} - \overrightarrow{r_{j+1}}\right] = \overrightarrow{F_j} \\ j = 2 \ldots N-1 \\ \overrightarrow{mr''_1} + \overrightarrow{fr'_1} + \mu\left[2\overrightarrow{r_1} - \overrightarrow{r_2}\right] = \overrightarrow{F_1} \\ \overrightarrow{mr''_N} + \overrightarrow{fr'_N} + \mu\left[2\overrightarrow{r_N} - \overrightarrow{r_{N-1}}\right] = \overrightarrow{F_N} \end{array}\right\} \quad (26)$$

où

$$\overrightarrow{F_j} = \overrightarrow{\Phi_j} - \overrightarrow{\Phi_{j-1}}.$$

Désignons par $x_j$, $y_j$, $z_j$ les projections de $\overrightarrow{r_j}$ sur les trois axes $(o,x,y,z)$. Le système (26) est équivalent à trois systèmes d'équations différentielles indépendants en $x_j, y_j$ *et* $z_j$. Pour le résoudre il convient d'effectuer un changement de coordonnées par une transformation normale : les nouvelles coordonnées seront données en fonction des anciennes par les formules :

$$u_p = \left(\frac{2}{N+1}\right)^{1/2} \sum_{j=1}^{N} \sin\frac{jp\pi}{N}\, x_j \quad (27)$$

et de même pour les $v_p$ et $w_p$ en fonction de $y_j$ et $z_j$.

Cette transformation a la propriété d'être symétrique et nous aurons :

$$x_j = \left(\frac{2}{N+1}\right)^{1/2} \sum_{p=1}^{N} \sin\frac{jp\pi}{N}\, u_p \quad (28)$$

et les formules analogues pour les $y_j$ et $z_j$ en fonction des $v_p$ et des $w_p$.

Le système (26) se transformera en un système des 3 N équations indépendantes de la forme :

$$\left.\begin{array}{l} mu''_p + fu'_p + \mu\lambda_p u_p = \psi_p \quad p = 1, \text{ à } N \\ \text{avec} \qquad \lambda_p = 4\sin^2\dfrac{p\pi}{2(N+1)} \end{array}\right\} \quad (29)$$

et de même pour les équations en $v_p$ et $w_p$.

$\psi_p$ est une fonction linéaire des projections de $F_j$ sur l'axe $x$ et jouit des mêmes propriétés stochastiques. Chacune des équations du système (29) est indépendante. Sa forme est celle de l'équation de Langevin d'une particule soumise à une force élastique se déplaçant sur un axe ([22]). On aura donc de la même manière que dans l'étude précédente du mouvement brownien de l'extrémité d'une chaîne de Gauss les N relations suivantes (cas « très amorti ») ([29]).

$$\left.\begin{array}{l} \overline{u_p} = u_p(o)\, e^{-R_p t} \\ \overline{u_p^2} = \dfrac{l^2}{3} + \left(u(o)_p^2 - \dfrac{l^2}{3}\right) e^{-2R_p t} \quad p = 1 \ldots N \end{array}\right\} \quad (30)$$

et de même les expressions semblables pour les $\overline{v_p}$; $\overline{w_p}$, $\overline{v^2}_p$, $\overline{w^2}_p$ où entreront les mêmes constantes $R_p$. $u_p(o)$ est la valeur de $u_p$ à l'instant $o$, $\overline{u_p}$ et $\overline{u^2}p$ représentent des moyennes au temps $t$.

On a la relation :

$$R_p = \frac{\mu\lambda_p}{f} = \frac{12kT}{l^2 f} \sin^2\frac{p\pi}{2(N+1)} \quad (24)$$

### 5° *La dépolarisation brownienne d'un groupe fluorescent fixé sur une longue chaîne.*

Dans nos expériences nous fixons par une réaction chimique quelques groupes fluorescents par molécule de polymère. La liaison entre le groupe fluorescent et le squelette de la chaîne se fait par l'intermédiaire d'un groupe latéral comportant plusieurs liaisons covalentes, c'est-à-dire que le groupe fluorescent possède une certaine liberté de rotation autour de ces liaisons.

Il nous faut préciser maintenant comment le mouvement du groupe fluorescent est lié à celui de la sous-chaîne. Pour cela nous distinguerons deux catégories de mouvements entraînant l'oscillateur de fluorescence.

La première catégorie est constituée par les mouvements rapides provenant de la chaîne latérale et des déformations internes de la sous-chaîne. Il en résultera que l'oscillateur exécutera des oscillations autour d'une direction moyenne liée rigidement à la sous-chaîne. Notre modèle ne nous permet pas de calculer ces mouvements. Mais si nous nous plaçons dans un domaine de viscosité assez faible, un oscillateur excité dans une position donnée occupera au moment de l'émission une position quelconque autour de sa position moyenne, avec une égale probabilité. La dépolarisation qui en résultera ne dépendra pas de $T/\eta$ et on en rendra compte en remplaçant la polarisation fondamentale $p_0$ par une polarisation extrapolée $p_1$ inférieure.

Nous considérerons par ailleurs les mouvements de la sous-chaîne tournant d'une seule pièce, entraînant la direction moyenne précédente. Ces mouvements dépendent des autres sous-chaînes et sont calculables par notre modèle moyennant une hypothèse supplémentaire. Nous supposerons que le mouvement de rotation d'une sous-chaîne possède une symétrie sphérique en moyenne. Il en résulte les deux conséquences suivantes :

1° Toutes les directions liées à la sous-chaîne diffusent avec la même constante de diffusion de rotation. Il nous suffira alors d'étudier la rotation brownienne du vecteur $\overrightarrow{r_i}$ joignant les extrémités de la sous-chaîne.

2° Nous pourrons employer la formule de la dépolarisation isotrope (4) dans laquelle $p_0$ est remplacé par $p_1$ et où $u$ est le cosinus carré de l'angle $\omega_i$ dont a tourné $\overrightarrow{r_i}$ entre les moments d'excitation

et d'émission, on aura :

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_1} - \frac{1}{3}\right) \frac{2}{3u - 1} \qquad (32)$$

$u$ est le résultat de quatre moyennes successives de $\cos^2 \omega_i$, calculées de la manière suivante :

1° Nous fixons la configuration des molécules de polymères au temps $o$ (moment de l'excitation) et cherchons la moyenne au temps $t$ que nous désignerons par $\overline{\cos^2 \omega_i}\ (t)$.

2° Nous tenons compte ensuite du nombre de molécules se désactivant par seconde à chaque instant qui suit l'excitation, ce qui nous fournit la moyenne désignée par $\overline{\overline{\cos^2 \omega_i}}$ où

$$\overline{\overline{\cos^2 \omega_i}} = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau}} \overline{\cos^2 \omega_i}\, dt \qquad (33)$$

3° Enfin nous envisageons, toutes les configurations des molécules au temps $o$, et nous obtenons la moyenne $\langle \overline{\overline{\cos^2 \omega_i}} \rangle$.

Pour un polymère dont l'indice de la sous-chaîne fluorescente serait le même pour toutes les molécules, on pourrait faire dans la formule (32) $u = \langle \overline{\overline{\cos^2 \omega_i}} \rangle$.

Nous verrons que dans nos expériences l'oscillateur de fluorescence peut se trouver sur un monomère quelconque de la chaîne. Nous sommes donc amenés à introduire une quatrième moyenne : celle de $\cos^2 \omega\ (t)$ sur N valeurs de $i$. On aura donc :

$$u = \frac{1}{N} \sum_i \langle \overline{\overline{\cos^2 \omega_i}} \rangle \qquad (34)$$

Écrivons alors :

$$\cos \omega_i = \frac{\overrightarrow{r_i(o)}\, \overrightarrow{r_i(t)}}{|\overrightarrow{r_i(o)}|\, |\overrightarrow{r_i(t)}|} \qquad (35)$$

où $\overrightarrow{r_i(o)}$ et $\overrightarrow{r_i(t)}$ sont les valeurs du vecteur aux instants $o$ et $t$.

a) *Calcul de* $(3\ \overline{\overline{\cos^2 \omega_i}} - 1)/2$.

Nous réécrirons la formule (35) sous la forme :

$$\cos \omega_i = \frac{x_i(t)x_i(o) + y_i(t)y_i(o) + z_i(t)z_i(o)}{|\overrightarrow{r'_i(o)}|\, |\overrightarrow{r_i(t)}|}$$

d'où l'on déduit :

$$\frac{3 \cos^2 \omega_i - 1}{2} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{\overrightarrow{r_i^2}\, \overrightarrow{r_0^2}} \sum_{xyz} x_i^2 (3x_i^2(o) - r_i^2(o)) + 6x_i y_i x_i(o) y_i(o)$$

où $\Sigma_{xyz}$ signifie qu'il faut ajouter aux termes explicitement écrits deux autres termes qui s'en déduisent par permutation circulaire de $x_i$, $y_i$, $z_i$.

Nous choisirons les axes de coordonnées de manière que $\overrightarrow{r_i(o)}$ soit bissectrice du premier quadrant.

On a donc :

$$x_i(o) = y_i(o) = z_i(o) = \frac{|\overrightarrow{r_i(o)}|}{\sqrt{3}} \qquad (37)$$

et la formule (36) devient :

$$\frac{3 \cos^2 \omega_i - 1}{2} = \sum_{xyz} \frac{x_i y_i}{r^2{}_i}$$

Or, la quantité $r_i^2\ (o)$ sera toujours voisine de $l^2$ et oscillera peu autour de cette valeur. Posons donc $r_i^2\ (o) = l^2$.

D'après les formules (28 et 30), on verra facilement que $r^2$ restera égal à $l^2$. On pourra donc écrire avec une bonne approximation :

$$\frac{\overline{3 \cos^2 \omega_i - 1}}{2} = \sum_{xyz} \frac{\overline{x_i y_i}}{l^2} = \sum_{xyz} \frac{\overline{x}_i \overline{y}_i}{l^2}$$

La dernière égalité résulte de l'indépendance des trois séries de variables, $x_i$, $y_i$, $z_i$. En introduisant les coordonnées normales par la formule (28) on obtient :

$$\frac{\overline{3 \cos^2 \omega_i - 1}}{2} = \sum_{uvw} \frac{1}{l^2} \left(\frac{2}{N+1}\right) \sum_p \sum_q \sin \frac{i\pi p}{N+1} \sin \frac{i\pi q}{N+1}\, \overline{u_p}\, \overline{v_q}$$

et finalement en tenant compte des expressions (30)

$$\frac{\overline{3 \cos^2 \omega_i - 1}}{2} = \sum_{uvw} \frac{1}{l^2} \left(\frac{2}{N+1}\right) \sum_q \sum_p \sin \frac{i\pi p}{N+1} \sin \frac{i\pi q}{N+1}\, u_p(o)\, v_q(o)\, e^{-(R_p + R_q)t}$$

D'où l'on déduit immédiatement par la formule (33)

$$\frac{\overline{\overline{3 \cos^2 \omega_i}} - 1}{2} = \frac{1}{l^2} \sum_{uvw} \frac{2}{N+1} \sum_p \sum_q \sin \frac{i\pi p}{N+1} \sin \frac{i\pi q}{N+1} \frac{u_p(o)\, u_q(o)}{1 + (R_p + R_q)\tau} \qquad (38)$$

b) *Moyenne sur les configurations :*

$\overrightarrow{r_i(o)}$ restant fixe, nous donnons aux autres $\overrightarrow{r_j(o)}$ toutes les configurations possibles, d'où :

$$\langle x_j(o) \rangle = \langle y_j(o) \rangle = \langle z_j(o) \rangle = 0 \quad j \neq$$

et

$$x_i(o) = y_i(o) = z_i(o) = \frac{l}{\sqrt{3}}.$$

On en déduit pour les coordonnées normales à l'aide des formules (27).

$$\langle u_p(o) \rangle = \langle v_p(o) \rangle = \langle w_p(o) \rangle = \left(\frac{2}{N+1}\right)^{1/2} \sin \frac{i\pi p}{N+1} \frac{l}{\sqrt{3}}. \qquad (39)$$

On en déduit d'après (38) et (39).

$$\frac{\overline{\langle 3\cos^2\omega_i\rangle}-1}{2}=\frac{3\overline{\langle x_i y_i\rangle}}{l^2}=\left(\frac{2}{N+1}\right)^2\sum_p\sum_q\sin^2\frac{i\pi p}{N+1}\sin^2\frac{i\pi q}{N+1}\times\frac{1}{1+(R_p+R_q)\tau}.$$

D'après cette formule on voit que le polymère se comporte comme un mélange de 2 N sphères indépendantes.

c) *Moyenne sur la position du groupe fluorescent.*

Nous supposons maintenant que le groupe fluorescent a une probabilité égale de se trouver sur une sous-chaîne quelconque.

On a donc :

$$\frac{3u-1}{2}=\frac{1}{N}\cdot\left(\frac{2}{N+1}\right)^2\sum_p\sum_q\left(\sum_i\sin^2\frac{i\pi p}{N}\sin^2\frac{i\pi q}{N}\right)\times\frac{1}{1+(R_p+R_q)\tau}\quad(40)$$

Nous étudions maintenant le cas où N est grand. Dans ce cas les différents modes de vibrations sont très proches les uns des autres et on peut remplacer les sommes par des intégrales. On trouve :

$$\frac{3u-1}{2}=I+J\quad(41)$$

avec

$$I=\frac{2}{\pi^2}\int_0^\pi\int_0^\pi\frac{dx\,dy}{1+B(2-\cos x-\cos y)}\quad(42)$$

et

$$J=\frac{1}{2\pi N}\int_0^\pi\frac{dx}{1+B(1-\cos x)}\quad(43)$$

$$B=\frac{12kT}{l^2f}\cdot\tau\quad(44)$$

N étant grand, J est négligeable devant I. Il reste à calculer cette dernière intégrale. La première intégration est élémentaire et conduit à une intégrale elliptique qui par des calculs élémentaires peut s'exprimer au moyen de l'intégrale elliptique de première espèce (voir l'Appendice I) (*) :

$$sn^{-1}(x,k)=\int_0^x\frac{dz}{(1-z^2)(1-kz^2)}.$$

On trouve :

$$I=\frac{2}{\pi(1+B)}sn^{-1}\left(\sqrt{\frac{1+B}{2+B}};\frac{B}{1+B}\right)+sn^{-1}\left(\sqrt{\frac{1+B}{2+3B}};\frac{B}{1+B}\right)\quad(45)$$

Il existe des tables de l'intégrale elliptique de première espèce, et on peut calculer I pour toutes les valeurs de B.

Finalement si l'on pose

$$I=\frac{1}{f(B)}\quad\text{et}\quad s=\frac{\frac{1}{p}-\frac{1}{3}}{\frac{1}{p_1}-\frac{1}{3}}$$

on a d'après l'équation (32)

$$s=f(B).$$

Nous avons tracé la courbe représentée par cette équation sur la figure 5. C'est une courbe universelle

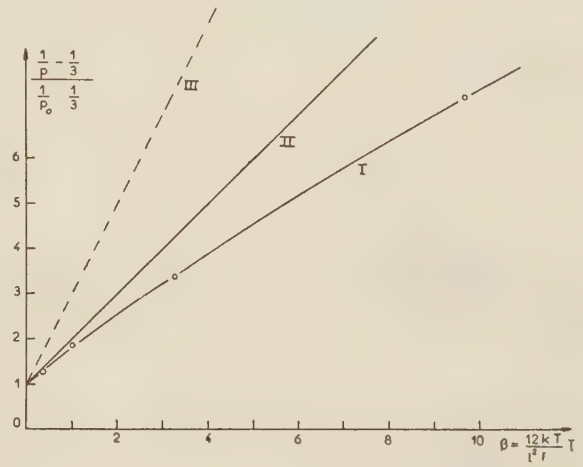



Fig. 5. — Polarisation de fluorescence d'une sous-chaîne de Gauss. I. — Sous cha'ne dans une cha'ne infinie; II. — tangente à l'origine; III, sous-chaîne isolée.

qui ne dépend ni de la nature du polymère ni de celle du groupe fluorescent. Sa tangente à l'origine a pour équation :

$$s=1+B.$$

6° *Cas d'une sous-chaîne isolée portant un groupe fluorescent.*

Nous considérons maintenant une sous-chaîne dont les deux extrémités $C_1$ et $C_2$ sont libres. Si $\vec{\rho}_1$ et $\vec{\rho}_2$ sont les vecteurs positions de $C_1$ et $C_2$ les équations du mouvement seront :

$$\overrightarrow{m\rho_1''}+f_1\vec{\rho_1'}+\mu(\vec{\rho_2}-\vec{\rho_1})=\vec{\Phi}_1$$
$$\overrightarrow{m\rho_2''}+f_1\vec{\rho_2'}+\mu(\vec{\rho_1}-\vec{\rho_2})=\vec{\Phi}_2.$$

Le coefficient $f_1$ est égal à la moitié du coefficient $f$ relatif au point de jonction de deux sous-chaînes dans le cas précédent. L'équation de Langevin à laquelle obéit le vecteur $\vec{r}$ joignant les extrémités de la sous-chaîne s'obtiendra en soustrayant la deuxième équation de la première. Ce qui conduit

(*) Je dois à une remarque de M. le Professeur Ullman, l'identification de l'intégrale elliptique.

à l'équation suivante :

$$\overrightarrow{mr''} + \overrightarrow{f_1 r'} + \overrightarrow{2\mu r} = \vec{F}.$$

On en déduit pour les valeurs moyennes des projections $x$, $y$, $z$ de $\vec{r}$.

$$\bar{x} = x_0 e^{-Rt} \qquad \text{où} \qquad R = \frac{2\mu}{f_1} = \frac{6kT}{l^2 f_1} \tag{46}$$

Si $\omega$ est l'angle des positions de $\vec{r}$ aux instants $o$ et $t$.

On aura :

$$\overline{\frac{3\cos^2\omega - 1}{2}} = e^{-2Rt} \tag{47}$$

Et finalement :

$$\frac{\frac{1}{p} - \frac{1}{3}}{\frac{1}{p_1} - \frac{1}{3}} = 1 + 2B \tag{48}$$

On est conduit au résultat suivant : la pente de la droite relative à la sous-chaîne isolée est double de celle de la tangente pour $B = o$ à la courbe correspondant à la sous-chaîne incorporée dans une longue chaîne.

Remarquons que l'équation (46) peut être obtenue pour une haltère rigide, où chaque extrémité est constituée par une boule de coefficient de friction $f_1$ et où $l$ désigne la longueur de l'haltère (Appendice II).

### 7° *Introduction d'un coefficient de frottement interne.*

Pour interpréter les expériences de biréfringence d'écoulement, plusieurs auteurs ont été amenés à introduire un coefficient de viscosité interne. Cerf [20, 31] a adapté cette notion au modèle à sous-chaînes de Gauss en s'efforçant de rendre compte le plus correctement possible des expériences systématiques de Leray [30] sur une série de polystyrolènes de masses moléculaires différentes. Sa méthode consiste à attribuer à chaque mode de déformation un frottement interne caractéristique. Le coefficient interne correspondant à la coordonnée normale $p$ est donnée par la relation :

$$f_p = \frac{p\mathcal{F}}{N}$$

où $\mathcal{F}$ est une constante pour une série homologue de polymères, Cependant, il faut remarquer que dans la théorie de Cerf, les configurations du polymère sont repérées par les coordonnées $X_i$, $Y_i$, $Z_i$ projections des vecteurs $\vec{\rho_i}$. Il en résulte que les coordonnées normales correspondantes $U_p$, $V_p$, $W_p$ sont différentes des coordonnées $u_p$, $v_p$, $w_p$ et leur sont reliées par l'équation : (Appendice III).

$$u_p = -2U_p \sin\frac{p\pi}{2(N+1)} \tag{49}$$

Les équations du mouvement en $u$ se déduisent de celles en U par multiplication par une constante et les $f_p$ s'introduisent de la même manière dans les deux systèmes.

$$u_p + \left(f + \frac{p\mathcal{F}}{N}\right)u'_p + u_p\mu\lambda_p = \Phi_p$$

On voit que cette modification ne changera rien à la marche générale des calculs. Par exemple dans l'équation (40), $R_p$ sera remplacé par :

$$R'_p = \frac{12kT}{l^2\left(f + \frac{p\mathcal{F}}{N}\right)} \cdot \sin^2\frac{\Pi p}{2(N+1)}$$

Si nous supposons N grand, le second membre de l'équation (40) pourra se calculer au moyen d'une intégrale :

$$I = \frac{2}{\pi^2}\int_0^\pi\int_0^\pi \frac{dx\,dy}{1 + B\left[\frac{\sin^2 x/2}{1 + \frac{\mathcal{F}}{f\pi}x} + \frac{\sin^2 y/2}{1 + \frac{\mathcal{F}}{f\pi}y}\right]}. \tag{50}$$

## Appendice I.

Résolution de l'intégrale :

$$I = \frac{2}{\pi^2}\int_0^\pi\int_0^\pi \frac{dx\,dy}{2 + B(2 - \cos x - \cos y)} \tag{51}$$

Une première intégration élémentaire par rapport à $x$ conduit à la formule :

$$I = \frac{1}{\pi B}\int_0^\pi \frac{dy}{\sqrt{1 + B(2 - \cos y) + \frac{B^2}{4}[(2 - \cos y)^2 - 1]}} \tag{52}$$

posons $\cos y = z$. Il vient :

$$I = \frac{2}{\pi B}\int_{-1}^{+1} \frac{dz}{(1 - z^2)^{1/2}(z - z_1)^{1/2}(z - z_2)^{1/2}} \tag{53}$$

où $z_1$ et $z_2$ sont les racines du trinôme figurant sous le radical de l'expression (52). On a :

$$z_1 = \frac{2 + B}{B}$$

$$z_2 = \frac{2 + 3B}{B}.$$

En partageant l'intervale d'intégration on obtient :

$$I = \frac{2}{\pi B}\int_0^{+1} \frac{dz}{[(1-z^2)(z-z_1)(z-z_2)]^{1/2}} + \int_{-1}^{0} \frac{dz}{[(1-z^2)(z-z_1)(z-z_2)]^{1/2}}$$

Ces deux intégrales se ramènent en effet, à des intégrales elliptiques de première espèce. (32)

### Appendice II. — *Haltère rigide.*

J'ai établi dans un travail précédent (26) que si $\theta$ désigne la rotation de l'haltère autour d'un axe perpendiculaire à sa tige on a :

$$\overline{\Delta\theta^2} = \frac{4kT}{l^2 f_1}\Delta t$$

où $\Delta t$ est très petit.

Une rotation quelconque de la tige sera la somme de deux rotations autour de deux axes perpendiculaires. On aura :

$$\overline{\Delta\omega^2} = 2\overline{\Delta\theta^2} = \frac{8kT}{l^2 f}\Delta t$$

sachant que deux rotations successives $\Delta\omega$ sont indépendantes, on aura, pour une rotation finie pendant le temps $t$, la relation (33, 11) :

$$\overline{\frac{3\cos^2\omega - 1}{2}} = \left(\frac{3\cos^2(\Delta\omega) - 1}{2}\right)^{\frac{t}{\Delta t}} = \left(1 - \frac{\overline{3\Delta\omega^2}}{2}\right)^{\frac{t}{\Delta t}} = e^{-2Rt} \quad (54)$$

avec :

$$2R = \frac{\overline{3\Delta\omega^2}}{2} = \frac{12\,kT}{l^2 f_1}$$

(54) est donc bien identique à l'équation (47)

### Appendice III.

Relation entre les coordonnées normales employées par Cerf (20) et les nôtres.

Si $X_i$, $Y_i$, $Z_i$ désignent les projections de $\vec{\rho}_i$ et $U_p$, $V_p$, $W_p$ les coordonnées normales utilisées par Cerf, on a :

$$X_i = \left(\frac{2}{N+1}\right)^{1/2} \sum_0^N \cos\frac{(i+1/2)\pi p}{N+1} U_p \quad (55)$$

D'autre part :

$$x_i = X_i - X_{i-1} \quad (56)$$

et

$$x_i = \left(\frac{2}{N+1}\right)^{1/2} \sum_1^N \sin\frac{i\pi p}{N+1} \quad (57)$$

à l'aide de (56) on exprimera $x_i$ en fonction des $U_p$.

$$x_i = \sum_{p=0}^{N} \left(\frac{2}{N+1}\right)^{1/2} \left[\cos\frac{(i+1/2)\pi p}{N+1} - \cos\frac{(i-1/2)\pi p}{N+1}\right] U_p$$

$$x_i = \left(\frac{2}{N+1}\right)^{1/2} \times -2 \sum_{p=1}^{N} \sin\frac{i\pi p}{N+1} \sin\frac{\pi p}{2(N+1)} U_p \quad (58)$$

Si on compare (57) et 58) on voit que :

$$u_p = -2\sin\frac{\pi p}{2(N+1)} U_p$$

## III. — Appareillage.

### 1° *Mesures des taux de polarisation.*

Nous ne donnons ici que quelques indications sur l'appareil de mesures, sa description ayant déjà été donnée dans un travail antérieur (41). Il n'a subi depuis, que de petites modifications (fig. 6).

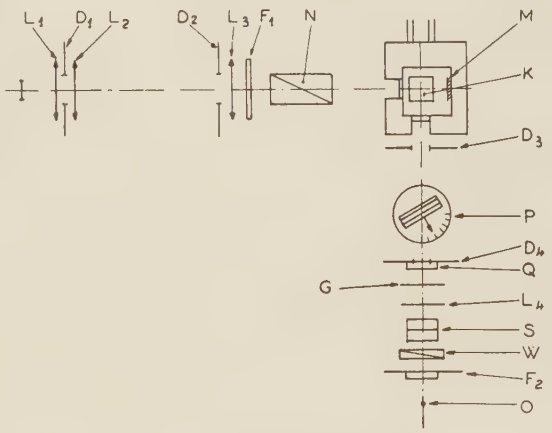



Fig. 6. — Appareil de mesure du taux de Polarisation.

La solution fluorescente est placée dans la cuve parallèlipidique K, entourée d'une enceinte thermostatée. Par l'une des faces entre le faisceau excitateur produit par une lampe à vapeur de mercure, haute pression filtrée par un filtre Wratten n° 18 A, isolant les radiations comprises entre 300 mμ et 400 mμ. Un prisme de glan peut être placé sur le faisceau excitateur afin de polariser verticalement la lumière. Le faisceau fluorescent à 90° du faisceau excitateur, est observé à travers un polarimètre de Savart Arago amélioré suivant Wright (34, 35, 41) et permettant la mesure du taux de polarisation.

Le Nicol initial a été remplacé par un Wollaston W spécialement adapté au bilame de Savart S, afin de doubler l'intensité de la lumière qui atteint l'œil.

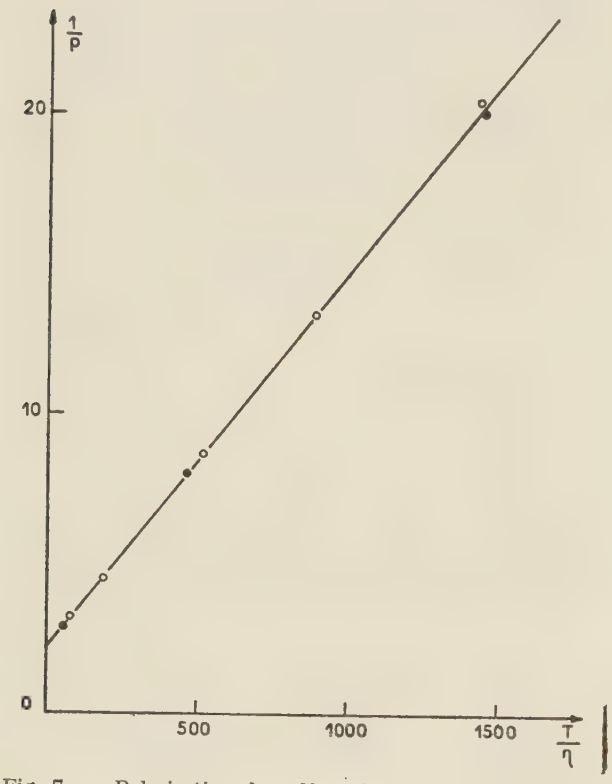



Fig. 7. — Polarisation du sulfate de quinine acide dans les mélanges eau glycérine ● mesures de F. Perrin ○ nos mesures.

$F_2$ est un filtre Wratten n° 8 éliminant les radiations de longueur d'onde inférieure à 4 800 Å.

L'appareil a été étalonné par un faisceau réfléchi à différents angles d'incidence, sur un prisme de verre. Afin de contrôler la marche de l'appareil nous avons mesuré le taux de polarisation des solutions de sulfate de quinine acide (de concentration $5\ 10^{-6}$ g/cm³) dans des solvants de viscosité différente. Nos mesures et celles de F. Perrin (1) se groupent sur la même droite $1/p$ en fonction de $T/\eta$ (fig. 8).

### 2° *Mesures des viscosités dynamiques.*

Nous avons utilisé pour la mesure des viscosités cinématiques un viscosimètre capillaire du type d'Ostwald (fig. 8), étalonné par la maison Prolabo. Nous avons vérifié pour deux d'entre eux avec des mélanges eau-glycérine et eau-saccarose que les valeurs mesurées étaient en accord avec celles des tables publiées dans la littérature, à mieux de 1 %.

Nos viscosimètres étaient plongés dans un thermostat dont la température était stable à 0,05° près.

Fig. 8. — Viscosimètre.

Les densités des solvants utilisés ont été également mesurées à différentes températures en plongeant les pychnomètres dans le même thermostat.

La viscosité dynamique s'obtient par la relation

$$\eta = \nu d$$

où $\nu$ est la viscosité cinématique, $d$ la densité.

## DEUXIÈME PARTIE

## ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

### I. — Méthode générale de préparation des polymères fluorescents.

#### 1° *Conditions auxquelles les polymères doivent satisfaire.*

La première condition pour effectuer les études que nous nous proposons est de disposer de polymères dont les molécules portent des groupes fluorescents, liés d'une manière stable au squelette de la chaîne.

Par ailleurs, si l'on veut, à partir des mesures de polarisation, être renseigné sur les dimensions des unités cinétiques qui interviennent dans la rotation brownienne des groupes fluorescents, il est nécessaire de connaître la durée de vie de leur état excité. Nous avons donc été amenés à chercher un groupe fluorescent dont les caractéristiques sont connues.

En outre, ces substances doivent satisfaire à une troisième condition. Il est, en effet, indiqué d'éviter les transferts d'excitation entre groupes fluorescents portés par une même macromolécule, ces phénomènes pouvant entraîner une dépolarisation, comparable à la dépolarisation de « concentration » que l'on observe dans les solutions de molécules fluorescentes simples. Ce cas se présente probablement dans la plupart des polymères naturellement fluorescents, où chaque monomère est lui-même fluorescent.

2° *Méthode d'obtention des polymères fluorescents.*

Afin de satisfaire aux différentes conditions que nous venons d'énoncer, nous avons opéré de la manière suivante :

Les polymères étudiés portent des fonctions amines primaires ou secondaires sur lesquelles on fait réagir le 1 chlorure de sulfonyl-5 diméthylaminonaphtalène (C.S.D.A.N.). Il se forme ainsi des liaisons sulfonamides entre l'azote d'une fonction amine et le groupe sulfonyl diméthylaminonaphtalène (S.D.A.N.); c'est sur ce dernier qu'est localisé l'émetteur de fluorescence.

Weber [37, 38, 39] et à sa suite d'autres chercheurs ont utilisé cette réaction pour fixer ce groupe fluorescent sur les protéines et étudié la dépolarisation brownienne de fluorescence. De plus, des mesures directes de durée de vie ont été effectuées [40] sur de nombreuses protéines conjuguées. La valeur moyenne trouvée est $1{,}2\ 10^{-8}$ sec. Weber a vérifié également que les produits formés par réaction du C.S.D.A.N. sur l'ammoniac, la benzylamine et l'aniline ont même polarisation fondamentale $p_{no} = 0{,}267$.

Nos expériences ont porté sur la polyéthylène-imine, la polyvinylamine, le polyparaaminostyrène et un échantillon de polystyrène possédant une fonction amine primaire terminale. Les expériences réalisées avec la polyéthylène-imine ont fait l'objet d'une publication antérieure et ne seront pas décrites ici [41].

Le C.S.D.A.N. a été obtenu à partir de l'acide 1 Naphtylamine 5 sufonique du commerce, qui fut méthylé [42] puis chloré par $PCl_5$ [37].

## II. — Polyvinylamine.

1° *Préparation du polymère fluorescent.*

Je disposais d'un échantillon de bromhydrate P.V.A., dû à l'obligeance de M. R. Hart. Il était facilement soluble dans l'eau, mais ses solutions étant très acides, la réaction de conjugaison ne pouvait se produire dans ces conditions. J'ai donc ajouté de la soude afin de me ramener au pH 7,7.

On opère de la façon suivante :

0,6 g de polymère sont dissouts dans 20 cm³ d'eau distillée. On verse dans cette solution 21 mg de chlorure de S.D.A.N. dissout dans 1 cm³ d'acétone et on laisse réagir pendant 10 h avec agitation à la température ordinaire. Il est nécessaire ensuite de débarrasser la solution du chlorure qui n'a pas réagi, ou de l'acide S.D.A.N. produit par l'hydrolyse du chlorure. Dans ce but, suivant une méthode mise au point par Weber [43] sur les protéines conjuguées, la solution est diluée, passée ensuite à travers une colonne échangeuse d'ions basiques. Dowex n° 2 (mesh 200). Auparavant, j'avais préparé la résine par traitement à Na OH, 3 N, puis Br H, 3 N et enfin rinçage à Br Na, 0,1 N. De cette manière on évite l'introduction d'ions nouveaux. Au troisième passage, on constate par examen à la lumière de Wood, que la colonne ne retient plus de composé fluorescent.

La solution ainsi préparée sert de solution mère pour les expériences de fluorescence.

On a utilisé comme solvant l'eau distillée et afin d'augmenter la viscosité, des mélanges eau-saccarose à 20, 40 et 60 %. Les mesures des taux de polarisation ont été faites à des températures comprises entre 0 et 40°.

2° *Résultats des mesures des taux de polarisation :*

Dans les tableaux I et II sont portés les résultats relatifs aux solutions de viscosités extrêmes (0 et 60 %).

TABLEAU I

*Taux de polarisation de la* PVA *conjuguée dans l'eau.*

| $t$ | 0,6° | 2,2° | 6° | 9,9° | 13,5° | 18,5° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | 0,088 | 0,086 | 0,082 | 0,083 | 0,076 | 0,071 |
| $\eta$ | 1,75 | 1,66 | 1,473 | 1,31 | 1,21 | 1,039 |

| $t$° | 24° | 27,9° | 27,8° | 33,9° | 38° |
|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | 0,066 | 0,063 | 0,063 | 0,059 | 0,055 |
| $\eta$ | 0,914 | 0,838 | 0,839 | 0,738 | 0,681 |

On y a fait figurer le taux de polarisation $p$ pour

différentes températures. Les viscosités correspondantes sont en centipoises. Elles proviennent des tables publiées par BINGHAM et JACKSON (44).

TABLEAU II

PVA *conjuguée dans eau-saccharose* 60 %.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | 5,15° | 7,7° | 10,5° | 13,3° | 15,6° | 17,9° |
| $p$ | 0,216 | 0,218 | 0,216 | 0,209 | 0,206 | 0,200 |
| $\eta$ en cp | 163 | 130 | 104 | 83,2 | 72,1 | 63,2 |
| $t$° | 19,9° | 22,7° | 24,2° | 27° | 29,5° | 32,5° |
| $p$ | 0,192 | 0,188 | 0,186 | 0,178 | 0,172 | 0,167 |
| $\eta$ en cp | 56,3 | 49,6 | 45 | 38,9 | 34,6 | 29,9 |
| $t$° | 35,8° | 38,8° | 42,8° | 45° | 47,1° | 49,3° |
| $p$ | 0,154 | 0,153 | 0,142 | 0,138 | 0,134 | 0,131 |
| $\eta$ en cp | 25,5 | 22,4 | 18,8 | 17,1 | 15,72 | 14,57 |

Pour toutes ces mesures le polariseur n'était pas interposé sur le faisceau excitateur. La lumière excitatrice n'était donc pas polarisée. La concentration en polymère dans les solutions était de l'ordre de $2\ 10^{-3}$ g /cm³.

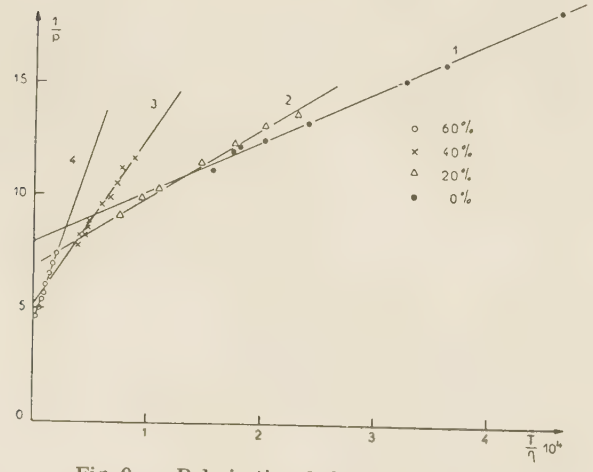



Fig. 9. — Polarisation de la polyvinylamine conjuguée dans les mélanges eau saccharose.

Sur la figure 9, nous avons tracé les courbes

$$1/p = f\,(T/\eta)$$

pour chaque solvant employé. Les courbes 1, 2, 3 sont des droites à la précision des expériences, tandis que l'on voit apparaître sur 4 une courbure. La concavité de cette dernière courbe est tournée vers l'axe $T/\eta$. Par extrapolation de ces courbes, pour $T/\eta = O$ on définit des polarisations extrapolées $p'_0$. On constate que les valeurs $p'_0$ croissent quand on passe de la courbe 1 à la courbe 4, tout en demeurant inférieures à celles que l'on trouve sur les protéines conjuguées. Nous avons déjà observé une faible valeur de $p'_0$ pour les solutions de polyéthylène imine (41).

Par ailleurs, les pentes des courbes vont également en croissant de 1 à 4 En outre, les différentes courbes ne se raccordent pas entre elles et l'on trouve pour deux solvants différents et pour une même valeur de $T/\eta$ deux valeurs différentes du taux de polarisation.

La variable $T/\eta$ ne suffit donc pas à caractériser l'état de polarisation de la fluorescence.

Si l'on groupe les points relatifs à une température donnée (fig. 10) on obtient des courbes inclinées d'une manière très prononcée sur l'axe $T/\eta$.

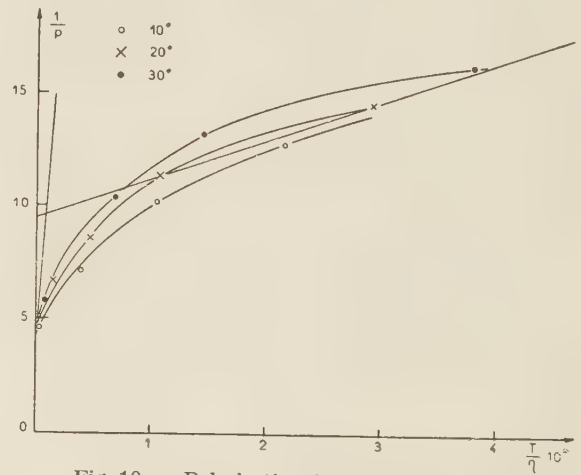



Fig. 10. — Polarisation de la polyvinylamine conjuguée dans les mélanges eau saccharose.

L'ensemble de ce comportement du taux de polarisation n'avait jamais été encore observé. Il est naturel de penser qu'il est caractéristique des polymères en chaîne. Nous interpréterons qualitativement ces expériences, en nous basant sur les considérations théoriques de la 1re partie. La concavité des courbes isothermes est la conséquence d'une très grande polydispersité de constante de diffusion. Il est peu vraisemblable de rattacher cette polydispersité à le distribution des masses moléculaires ou même à

une variation de forme du polymère d'un solvant à un autre. Il faut plutôt, selon nous, en voir l'origine dans les mouvements complexes de déformation dont sont susceptibles les polymères en chaîne. De plus, la variation du taux de polarisation avec la température nous permet de conclure que ces mouvements sont d'autant plus faciles que la température est élevée.

Nous donnerons maintenant quelques résultats numériques tirés de la figure 9 et qui caractériseront quantitativement nos expériences. L'unité de rotation responsable de la dépolarisation peut être caractérisée dans chaque solvant par la pente $b$ des droites (1, 2, 3). D'une manière plus précise, on peut définir une sphère de volume V portant un oscillateur de polarisation extrapolée $p'_0$. $b$ et V seront reliés par la formule :

$$b = \left(\frac{1}{p'o} + \frac{1}{3}\right)\frac{k\tau}{V}$$

où $k$ est la constante de Boltzmann, la durée de vie de l'état excité $\tau = 1{,}210^{-8}$ sec.

On aura donc :

$$V = \frac{k}{\beta} \quad \text{où} \quad \beta = \frac{b}{1/p'o + 1/3}.$$

Pour la courbe (4) $b$ et $\beta$ sont calculés pour la tangente initiale de la courbe.

Les valeurs de $p'_0\,\beta$, V sont données dans le tableau suivant :

TABLEAU III

| | $p'o$ | $\beta$ | V en Å$^3$ |
|---|---|---|---|
| eau | 0,126 | $2{,}7 \cdot 10^{-5}$ | 61 000 |
| 20 % | 0,144 | $4{,}25 \cdot 10^{-5}$ | 38 000 |
| 40 % | 0,192 | $1{,}36 \cdot 10^{-4}$ | 12 000 |
| 60 % | 0,232 | $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ | 3 410 |

Pour confirmer et préciser les hypothèses que nous avons émises plus haut, il conviendrait de comparer les renseignements numériques tirés des courbes de dépolarisation brownienne, avec d'autres mesures caractérisant les polymères en solution.

Cependant, il nous a semblé que le bromure de P.V.A. présentait pour la poursuite de notre étude, plusieurs inconvénients d'ordres différents. Tout d'abord la préparation de ce polymère est assez délicate. De plus, il s'agit d'un polyélectrolyte dont la configuration peut varier dans de larges proportions suivant le solvant. Enfin nous n'étions pas assurés que le bromure de sodium qui se trouve dans les solutions neutres du polymère, n'est pas un inhibiteur de notre groupe fluorescent. Pour ces raisons nous avons préféré poursuivre notre travail sur un autre polymère, porteur de groupes aminés le long de sa chaîne : le polyparaaminostyrolène.

## III. — Polyparaaminostyrolène.

### 1° *Préparation du polymère.*

Le polymère s'obtient par polymérisation du paraaminostyrolène. La méthode de préparation du monomère est donnée par Petit et Lumbroso ([45]) et dans sa thèse, Houel ([46]) propose une méthode de polymérisation. Il semble que les conditions expérimentales (concentration et nature de l'initiateur, température de l'expérience) utilisées par cet auteur ne puissent conduire qu'à la préparation de polymères de petite masse moléculaire (de l'ordre de 1 000).

Afin d'obtenir des masses moléculaires plus élevées, nous avons modifié les conditions de polymérisation. Il s'est révélé alors que le benzène et l'éthanol n'étaient pas des solvants du polymère, comme l'avait signalé l'auteur précédent. Par contre, un polymère de masse moléculaire 800 (déterminée à la diffusion de la lumière) se dissout dans ces deux solvants.

L'une des modifications que nous avons apportée est d'opérer dans des solutions dégazées afin d'éviter d'une part l'oxydation des fonctions amines et d'autre part l'inhibition de polymérisation par l'oxygène.

*Détails expérimentaux.*

Le paraaminostyrolène s'obtient par déshydratation de l'alcool paraaminophényl éthylique (Eastman Kodak) sous l'action de la potasse caustique. Ce monomère jaunit rapidement à l'air. On le distille sous vide (12 mm de mercure) et il est conservé en flacon bouché à —15°, sans altération importante.

Pour chaque expérience de polymérisation nous avons distillé à nouveau le monomère sous vide poussé ($5.10^{-3}$ mm Hg) directement dans le tube de polymérisation. Sous cette pression, la température de distillation est environ de 56°. A cette température la polymérisation thermique reste faible. On obtient un monomère incolore ayant un fluorescence violette et qui jaunit très rapidement si on le laisse à l'air. Dans le tube contenant le monomère on ajoute rapidement de la diméthylformamide dans lequel on dissout de l'azobisisobutyronitrile comme initiateur. Ce dernier a été soigneusement recristallisé dans le toluène.

Le tube est ensuite dégazé plusieurs fois (vide de $10^{-4}$ mm de mercure) scellé et laissé à température constante dans une étuve ou dans un thermostat. Au cours de la polymérisation on observe que la fluorescence disparaît et que la solution se colore très légèrement en jaune. On arrête la polymérisation lorsque la conversion atteint 10 à 30 %.

Pour avoir une idée approximative de l'ordre de grandeur des masses que nous préparions et des taux de conversions auxquels il convenait d'arrêter l'expérience, nous avons appliqué une théorie due à Tobolsky ([47]). Pour cela nous utilisions la constante de décomposition de l''azobisisobutyronitrile, dans la diméthylformamide calculée d'après leurs expériences, par Talat-Erben et Bywater ([48]). Lorsque le temps de polymérisation est jugé suffisant, les tubes sont ouverts, la solution est étendue avec de la diméthylformamide ou du tétrahydrofurane, de façon à avoir une concentration de 1 à 2 % en polymère. Le polymère est alors précipité par le benzène où, pour la petite masse ($P_7$), par l'ammoniaque 0,3 normale. Il se forme, surtout dans ce dernier cas, une émulsion, que l'on casse facilement par une agitation vigoureuse.

Le polymère est filtré, lavé et séché, puis dissout dans le tétrahydrofurane et reprécipité par l'hexane. On obtient une poudre, débarassée de monomère et qui conserve sa couleur blanche plusieurs mois.

Les différentes préparations avec leurs caractéristiques expérimentales sont consignées dans le tableau suivant.

TABLEAU IV

| | Poids monomère | Volume DMF | Poids catalyseur | Temps polymérisation | Température polymérisation | Poids de polymère obtenu |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_3$ | 10,9 g | 100 cm³ | 31,9 mg | 118 h | 60° | 1,69 g |
| $P_4$ | 12,3 g | 40 cm³ | 65,9 mg | 137 h | 50° | 3,19 g |
| $P_5$ | 19,4 g | 130 cm³ | 536 mg | 69 h | 50° | 6,4 g |
| $P_6$ | 20,2 g | 30 cm³ | 66 mg | 192 h | 40° | 5,6 g |
| $P_7$ | 12,5 g | 190 cm³ | 1,025 g | 28 h | 61° | 2,4 g |

*Etude de la diffusion de la lumière et de la viscosité intrinsèque des échantillons.*

Les masses moléculaires et les 2e coefficients du viriel des échantillons ont été déterminés par diffusion de la lumière dans la diméthylformamide à l'aide de l'appareil de Wippler et Scheibling ([49]).

Les viscosités intrinsèques ont été déterminées à 25° avec un viscosimètre d'Ubelhode à l'aide d'un montage mis au point par Vallet ([50]).

On a corrigé la valeur des masses moléculaires par le facteur de dépolarisation. La valeur de l'incrément d'indice est 0,224 pour les échantillons $P_4$ et $P_5$ et 0,239 pour $P_7$. Nous avons rassemblé dans le tableau V les valeurs de la masse en poids $M_w$, du deuxième coefficient du viriel $A_2$, de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ (en cm³/g) et du rayon de giration $\rho$ en Å, détermine par diffusion de la lumière.

TABLEAU V

| | $M_w$ | $A_2$ | $[\eta]$ | $\rho$ |
|---|---|---|---|---|
| $P_4$ | 38 300 | $10^{-3}$ | 22,5 | |
| $P_5$ | 25 600 | $18{,}2.10^{-4}$ | 19,3 | |
| $P_6$ | 172 000 | $5{,}4.10^{-4}$ | 72,1 | 208 Å |
| $P^7$ | 2 930 | $1{,}3.10^{-2}$ | 7,2 | |

Si on porte pour $P_4$, $P_5$ et $P_6$ log $M_w$ en fonction de log $[\eta]$ on peut déterminer la loi suivante :

$$[\eta] = 0{,}016\ M_w^{0,69}.$$

Nous avons également mesuré la masse de $P_4$ et le 2e coefficient du viriel de $P_4$ dans le tétrahydrofurane, on a pour ce solvant : $\frac{dn}{dc} = 0{,}253$. et $M_w = 39\,400$.

Le second coefficient du viriel est négatif et a pour valeur :

$$A_2 = -1{,}5.10^{-4}$$

Par la formule de KRIGBAUM (51), on peut calculer la viscosité intrinsèque correspondant à un solvant θ. Cette formule s'écrit :

$$[\eta]_\theta = [\eta] - A_2M.$$

La formule de FLORY (52) relie l'écart quadratique moyen à la viscosité intrinsèque; on a :

$$[\eta]_\theta = \frac{(L_0^2)^{1/2}\Phi}{M}$$

où $\Phi = 2{,}1\ 10^{23}$. De la valeur de $(L_0^2)^{1/2}$ on calculera la longueur $b_0$ de l'élément statistique par la formule :

$$b_0 = \frac{(L_0)^{1/2}}{N}$$

où N est le degré de polymérisation.

On trouve $b_0 = 7{,}75$ Å, valeur de même ordre que celle trouvée pour le polystyrène.

Ces résultats ne sont pas très précis, puisque nos échantillons ne sont pas fractionnés. Cependant, ils nous indiquent que la statistique de notre polymère dans D.M.F. est tout à fait semblable à celle du polystyrène dans un bon solvant.

2° *Réaction de conjugaison avec le C.S.D.A.N.*

a) *Paratoluidine.*

Afin de pouvoir comparer nos mesures de polarisation sur le polymère avec des expériences réalisées sur une substance proche de l'élément monomère, nous avons couplé notre groupe fluorescent avec la paratoluidine.

La paratoluidine fraîchement distillée sous vide a été dissoute dans la pyridine. Ce solvant avait été distillé préalablement sur baryte afin d'éliminer l'eau qu'il contient. Lorsque l'on verse du C.S.D.A.N. dissout dans la pyridine dans la solution de paratoluidine, on observe une coloration rouge vif. Cette coloration disparaît par chauffage au bain-marie pendant 15 mn. Le produit est ensuite précipité par l'eau distillée sous forme d'huile. On cristallise ensuite plusieurs fois dans un mélange de 30 % d'eau et de 70 % d'éthanol; température de fusion 54°.

Le produit présente un maximum d'absorption à 340 mμ caractéristique du groupe fluorescent. Le coefficient d'absorption moléculaire au maximium est :

$\varepsilon = 4{,}34\ 10^6$ cm²/mole dans la diméthylformamide;

$\varepsilon = 3{,}9\ 10^6$ cm²/mole dans un mélange eau-éthanol à 60 %.

Dans ce dernier solvant, WEBER a trouvé pour le produit de la réaction de l'aniline avec le C.S.D.A.N. :

$\varepsilon = 4{,}4\ 10^6$ cm²/mole.

b) *Polyparaaminostyrolène.*

Plusieurs essais dans la pyridine nous ont montré que ce solvant convenait très mal à la conjugaison du polymère. En effet, dans ce solvant, comme dans le cas de la paratoluidine, le polymère mis en présence de C.S.D.A.N. donne une coloration rouge vif. Il faut ensuite chauffer la solution pour la faire disparaître. Après précipitation, le polymère obtenu est brun et peu fluorescent.

Au contraire, si on opère dans le tétrahydrofurane, (T.H.F.), on n'observe pas de coloration rouge et la réaction a lieu à température ordinaire. Le polymère a bruni quoique moins fortement que précédemment. Il en résulte une absorption de la lumière assez forte vers 6 000 Å. Le brunissement du polymère obtenu disparaît si on opère sous vide, c'est-à-dire en tubes dégazés et scellés. On observe dans ce cas la disparition de l'absorption dans la région de 6 000 Å.

Pour effectuer la réaction, nous avons utilisé des tubes en y (fig. 11) surmontés d'un rodage qui s'adapte sur l'appareil à vide. Dans l'une des branches

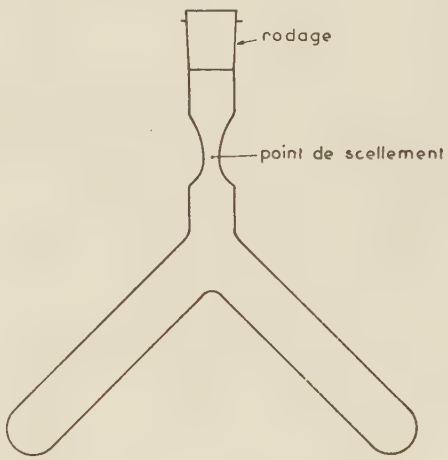



Fig. 11. — Tube à réaction.

est mise la solution de polymère et dans l'autre celle du C.S.D.A.N.. Après dégazage et scellement on mélange les deux solutions. La couleur jaune intense du sulfochlorure disparaît peu à peu en même temps qu'une partie du polymère précipite. Au bout de 3 h, la réaction est terminée. La fraction du polymère qui précipite est dans toutes nos expériences nettement inférieure à la fraction qui reste en solution, sauf dans le cas de notre polymère de plus grande masse moléculaire ($P_6$). En effet, avec $P_6$ presque tout le polymère précipite sous forme de gel. Aussi n'avons-nous pas poursuivi son étude.

On observe le même phénomène de précipitation si on opère avec la paratoluidine dans la T.H.F. Dans ce cas, le précipité n'est pas fluorescent et se dissout dans l'eau; il est identifiable avec le chlorohydrate de la paratoluidine formé avec l'acide chlorhydrique dégagé par la réaction.

Par analogie, on est amené à supposer que le polymère qui précipite a fixé ClH sur certains de ses groupes amines aromatiques. Par ailleurs, cette fractions reste soluble dans la pyridine et dans la diméthylformamide.

Dans le tableau VI, nous donnons pour deux réactions de conjugaison effectuées sur $P_4$ les quantités de polymère précipité au cours de la réaction et la fraction restée en solution (précipité ensuite par l'hexane).

### 3° *Dosage des groupes fluorescents fixés par absorption UV.*

On dose les groupes fluorescents fixés sur le polymère en mesurant la densité optique à 340 mμ d'une solution de polymère dans la D.M.F. L'absorption spécifique molaire est prise égale à celle de la paratoluidine conjuguée, dans le même solvant. Cependant, comme le polymère non fluorescent présente une absorption non négligeable dans cette région, il convient d'en tenir compte. On trace alors pour une concentration convenable en polymère et identique dans les deux cas les courbes d'absorption du polymère non conjugué et celle du polymère fluorescent. Par soustraction de la première courbe de la deuxième, on obtient une courbe dont le maximum est à 340 mμ. Ce maximum se trouve heureusement dans la queue de la courbe d'absorption du polymère permettant une détermination assez précise de la densité optique correspondant au groupe fluorescent.

TABLEAU VI

| | Polymère de départ en mg | C.S.D.A.N. en mg | Fraction qui précipite en mg | Fraction restée en solution en mg |
|---|---|---|---|---|
| $P_4f_1$ | 284 | 12,2 | 75 | 165 |
| $P_4f_4$ | 217 | 5,9 | 31,7 | 140 |

Après la réaction, la solution est étendue avec de la pyridine et le polymère est précipité avec de l'hexane, séché, puis redissout dans la pyridine, et reprécipité plusieurs fois afin d'éliminer les substances fluorescentes de bas poids moléculaire, c'est-à-dire essentiellement l'acide S.D.A.N. qui provient de l'hydrolyse du chlorure. En effet, le chlorure contient toujours une faible quantité d'acide.

Le contrôle de cette purification se fait au moyen de la chromatographie ascendante sur papier. Cette méthode a déjà été employée par Weber ([43]) avec les protéines et nous l'avons adaptée à nos polymères.

Pour effectuer cette expérience, on dissout le polymère dans la D.M.F. (concentration d'à peu près $2.10^{-3}$ g/cm³). On dépose 20 λ de cette solution en bas d'une feuille de papier Wattman n° 1, à l'aide d'une micropipette. On choisit alors un éluant qui entraîne l'acide tandis que le polymère ne migre pas. Par examen du chromatogramme obtenu, sous une lampe de Wood, on observe des taches fluorescentes, et l'on peut voir si la fluorescence reste bien solidaire du polymère. Remarquons que pour les éluants employés le sulfochlorure est entraîné avec le front du solvant tandis que l'acide à un $R_f$ de l'ordre de 0,9.

Pour $P_4$ et $P_5$ l'éluant est fait d'un mélange de 55 % d'éthanol et 45 % de tampon citrate pH = 5.

Pour $P_7$, l'éluant précédent entraîne le polymère. Nous avons alors opéré avec 45 % méthanol, 55 % tampon phosphate pH = 7.

Les mesures des spectres d'absorption ont été faites au spectrophotomètre Lerès à double faisceau et à enregistrement automatique ou au spectrophotomètre Zeiss. Ces mesures ont montré que pour les conjugaisons faites dans des solutions non dégazées le polymère conjugué présente une absorption importante entre 5 500 et 6 000 Å située en dehors du spectre d'absorption de départ. Il semble bien que ce phénomène corresponde à une altération du polymère, probablement par oxydation. Dans les réactions de conjugaison conduites sous vide, cette absorption disparaît.

Dans le tableau VII nous avons réuni les données obtenues pour les préparations faites sous vide.

$N_1 f$ est le nombre de molécules de sulfochlorure par gramme de polymère, dans le mélange initial. $N_2 f$ est le nombre de groupes fluorescents fixés par gramme de polymère, obtenus par la densité optique à 340 mμ.

Le nombre $n_f$ de groupes fluorescents fixés par molécules de polymère est :

$$n_f = M_n N_2 f$$

où $M_n$ est la masse moléculaire en nombre du polymère. Nous avons supposé $M_w/M_n = 1,5$, $M_w$ étant déterminé par diffusion de la lumière.

TABLEAU VII

| Polymère fluorescent | $N_1 f$ en moles/g | $N_2 f$ moles/g | $nf$ mole/mole |
|---|---|---|---|
| $P_4f_4$ | $10^{-4}$ | $10^{-4}$ | 2,5 |
| $P_5f_2$ | $1,12.10^{-4}$ | $0,93.10^{-4}$ | 1,61 |
| $P_7f_2$ | $1,17.10^{-4}$ | $1,26.10^{-4}$ | 0,21 |

A la précision des mesures, on peut estimer que $N_2 f$ et $N_1 f$ sont égaux, c'est-à-dire que le rendement est quantitatif. De plus, on voit que la composition en groupes fluorescents du polymère précipité au cours de la réaction de conjugaison, doit être égal à celle du polymère resté en solution auquel les mesures d'absorption se rapportent.

### 4° *Solvants utilisés pour les mesures du taux de polarisation.*

Nous voulions disposer de solvants présentant une gamme étendue de viscosité. De plus, les molécules de ces solvants devaient être petites devant le groupe fluorescent et les unités de rotation du polymère, de façon à pouvoir confondre la viscosité microscopique et macroscopique.

La manière la plus commode de réaliser des solvants de viscosités différentes est d'opérer avec un mélange de deux liquides dont l'un est très visqueux; mais la glycérine et les autres solvants visqueux usuels ne dissolvent pas notre polymère. Après plusieurs essais, nous nous sommes arrêtés au couple triéthanol-amine (T.E.A.), diméthylformamide (D. M.F.), chacune de ces substances dissolvant facilement le polymère.

La T.E.A. utilisée provient de la maison FLUKA (qualité purissimum). Nous l'avons distillée sous vide poussé ($5.10^{-3}$ mm de mercure). Sa température de passage est alors de 160°. Cette opération lui fait perdre la couleur jaune que tous les échantillons commerciaux présentent plus ou moins.

La D.M.F. est distillée trois fois sous vide ordinaire (12 mm de mercure).

Les viscosités des mélanges ont été mesurées de la manière décrite dans la première partie. La composition des mélanges étudiés variant de 95 % de T.E.A. à 0 % et les températures étant de 20, 30, 40 et 50°. Les viscosités mesurées sont comprises entre 5 poises et 0,8 centipoises.

### 5° *Mesure du taux de polarisation de fluorescence de la paratoluidine conjuguée.*

Les mesures ont été faites à 20° dans des mélanges T.E.A. — D.M.F. La concentration en substance fluorescente est de l'ordre de $3.10^{-6}$ g/cm³. La lumière excitatrice est polarisée verticalement. La courbe (fig. 12) $1/p = f(T/\eta)$ présente une très légère courbure vers l'axe $T/\eta$ quand $T/\eta$ est grand. L'extrapolation à viscosité infinie donne $p_0 = 0,420$ d'où l'on peut déduire la polarisation que l'on observerait en lumière excitatrice polarisée par la formule (7) du chapitre I $p_{no} = 0,265$. Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée par Weber ([37]) pour l'aniline conjuguée ($p_{no} = 0,268$).

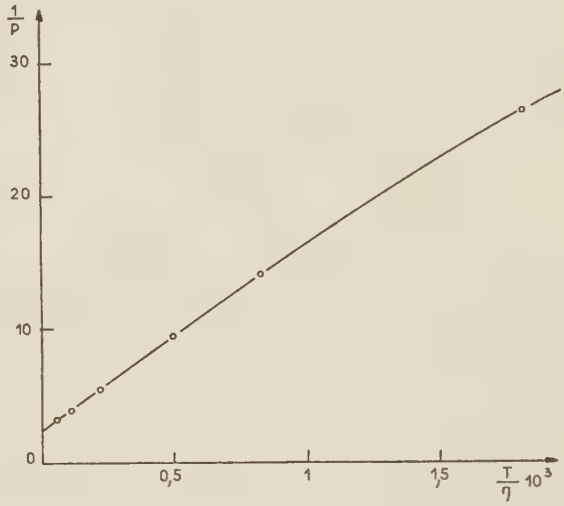



Fig. 12. — Polarisation de la paratoluidine conjuguée dans les mélanges D.M.F.-T.E.A.

La pente de la partie rectiligne initiale de la courbe 12 nous permet de calculer le volume de l'unité de rotation portant l'oscillateur de fluorescence. En supposant qu'elle est sphérique et par application de la formule (7).

On trouve :

$$V = 242 \text{ Å}^3$$

auquel correspond un diamètre de 7,7 Å.

Sur la figure 13 on a tracé un schéma de la molécule en utilisant les distances interatomiques provenant des déterminations cristallographiques. Le contour de cette figure a été établi en tenant compte des rayons d'encombrement des atomes, admis habituellement. Ce schéma peut aussi être considéré comme la projection sur un plan d'un modèle moléculaire. Sur la même figure nous avons tracé un cercle de diamètre 7,7 Å centré sur le groupe naphtalène et dont les dimensions sont du même ordre de grandeur que ce dernier. Cette constatation suggère qu'à viscosité suffisamment forte le groupe

fluorescent tourne librement autour des liaisons C — S, S — N et N — C. Lorsque l'on construit le modèle moléculaire on s'aperçoit en effet que ces rotations peuvent atteindre une amplitude importante.

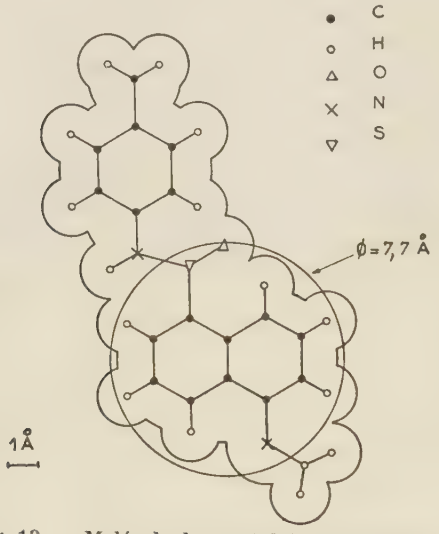



Fig. 13. — Molécule de paratoluidine conjuguée.

La courbure que l'on observe lorsque $T/\eta$ devient grand peut alors s'interpréter comme l'intervention de rotation entraînant toute la molécule. Il faut cependant remarquer que la valeur du volume sur lequel repose notre argumentation, dépend de la validité des deux hypothèses suivantes :

1° La durée de vie du groupe fluorescent est celle qui a été mesurée par Steiner et Mac Alister [40] sur les protéines conjuguées.

TABLEAU VIII

*Paratoluidine à 20 °C.*

| % de TEA | 61,36 | 70,78 | 76,07 | 89,52 | 95,62 | 89,52 (*) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | 0,038 | 0,0705 | 0,102 | 0,256 | 0,301 | 0,182 |
| $\eta$ en cp | 16,1 | 35,5 | 58,9 | 273 | 532 | 136 |

(*) Mesure faite à 30°.

2° Les lois du mouvement brownien de rotation sont encore valables pour un ensemble d'atomes de la taille du groupe fluorescent et de la molécule.

6° *Polarisation de fluorescence des polymères.*

a) *Expériences à 20°.*

Pour les trois polymères étudiés, $P_7$, $P_5$, $P_4$, les taux de polarisation trouvés sont considérablement plus élevés que pour la paratoluidine conjuguée dans les mêmes conditions. La différence est d'autant plus grande que le solvant est moins visqueux.

Les tableaux IX et X donnent des résultats de mesures.

TABLEAU IX

$P_7 f_2$

| $t$ | TEA % | 0 % | 10,63 | 20,03 | 39,78 | 60,17 | 87,78 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20° | $p$ | 0,057 | 0,0655 | 0,076 | 0,114 | 0,188 | 0,313 |
| | $\eta$ | 0,858 | 1,18 | 1,65 | 4,05 | 14,7 | 202 |
| 30° | $p$ | 0,52 | 0,0605 | 0,069 | 0,098 | 0,158 | 0,262 |
| | $\eta$ | 0,760 | 1,00 | 1,38 | 3,3 | 10,4 | 114 |
| 50° | $p$ | 0,045 | 0,052 | 0,057 | 0,077 | 0,115 | |
| | $\eta$ | 0,640 | 0,792 | 1,00 | 2,13 | 5,72 | |

La concentration de polymère dans les solutions était de l'ordre de $2\,10^{-3}$ g/cm³ pour $P_5 f_2$ et de $10^{-3}$ g/cm³ pour $P_7\ f_2$ et $P_4 f_4$.

Nous avons vérifié, sur l'échantillon $P_7\ f_2$, en solution dans la D.M.F., et pour trois concentrations ($5.10^{-4}$ g/cm³, $10^{-3}$ g/cm³ et $2.10^{-3}$ g/cm³) que le taux de polarisation ne variait pas avec la concentration, dans le domaine étudié.

Les courbes $1/p\ f\ (T/\eta)$ correspondantes sont représentées sur la figure 14. Elles sont fortement courbées et présentent leur concavité vers l'axe des $T/\eta$. Lorsque $T/\eta$ devient grand elles deviennent pratiquement linéaires.

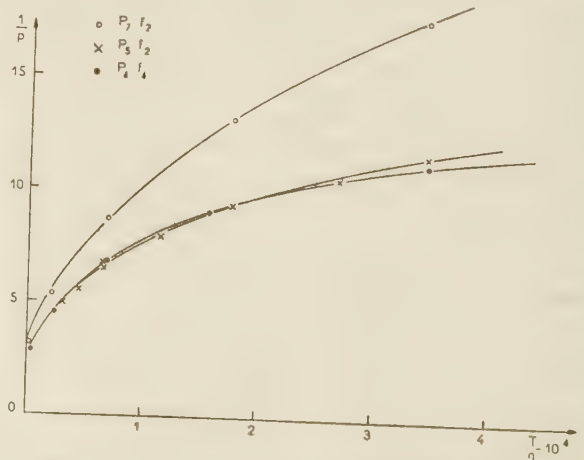



Fig. 14. — Polarisation des polyparaaminostyrolènes conjuguées dans les mélanges D.M.F. T.E.A. à 20 °C.

TABLEAU X : $P_5/_2$.

| $t$ | TEA % | 0 | 9,33 | 20,1 | 30,2 | 41,3 | 48,2 | 55,6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20° | $p$ | 0,086 | 0,095 | 0,107 | 0,125 | 0,150 | 0,181 | 0,201 |
| | $\eta$ en cp | 0,858 | 1,13 | 1,64 | 2,55 | 4,42 | 6,62 | 10,6 |
| 30° | $p$ | 0,078 | 0,087 | 0,099 | 0,116 | 0,134 | 0,159 | 0,177 |
| | $\eta$ | 0,760 | 0,980 | 1,39 | 2,11 | 4,15 | 5,1 | 7,75 |
| 40° | $p$ | 0,070 | 0,078 | 0,087 | 0,098 | 0,115 | 0,135 | 0,148 |
| | $\eta$ | 0,710 | 0,860 | 1,17 | 1,67 | 2,56 | 3,84 | 5,8 |
| 50° | $p$ | 0,073 | 0,083 | 0,092 | 0,108 | 0,118 | 0,134 | 0,144 |
| | $\eta$ | 0,640 | 0,735 | 1,00 | 1,43 | 2,26 | 3,04 | 4,45 |

La valeur extrapolée $p'_0$ au moyen des valeurs de $p$ correspondant aux petites valeurs de $T/\eta$ est inférieure à la polarisation $p_0$ déterminée au moyen de la paratoluidine conjuguée. Il faut remarquer cependant que la plus grande viscosité utilisée dans nos expériences sur les polymères est restée inférieure à celle employée dans le cas de la paratoluidine. Il est probable que si nous avions travaillé avec des solvants plus visqueux nous aurions retrouvé la même extrapolation $p_0$.

Par ailleurs, on constate que l'extrapolation $p'_0$ de $P_7$ est nettement inférieure à celle de $P_4$. Ce résultat peut être attribué au fait que les petits mouvements sont plus accentués sur un polymère de petite masse moléculaire. En effet, dans ce cas l'influence des groupes fluorescents fixés sur les monomères extrêmes est plus importante car ils sont relativement plus nombreux que sur un polymère de grande masse.

TABLEAU XI

| Polymère | $p'_0$ | $V_{-1}$ Å³ | $V_n$ Å³ | $V_w$ Å³ | $V_e$ Å³ |
|---|---|---|---|---|---|
| $P_7$ | 0,332 | 2 200 | 18 000 | 55 500 | 14,000 |
| $P_5$ | — | — | 27 200 | 85 000 | 330 000 |
| $P_4$ | 0,415 | 2 300 | 27 500 | 82 500 | 560 000 |

Nous interpréterons la courbure observée tout d'abord comme l'expression de l'existence d'une polydispersité de temps de relaxations. En supposant que la partie finale linéaire de notre courbure est une asymptote, on peut alors, suivant la méthode indiquée dans la 1re partie, définir les volumes $V_{-1}$, $V_n$, $V_w$. Les valeurs trouvées sont rassemblées dans le tableau XI.

Pour $P_5$ les viscosités employées n'étaient pas assez fortes pour faire l'extrapolation pour $T/\eta = 0$, et on n'a pas donné de valeur de $V_{-1}$. La valeur de $V_n$ a été calculée en prenant la valeur de $p'_0$ trouvée pour $P_4$.

Dans la dernière colonne nous avons porté $V_e$, volume hydrodynamique équivalent tiré des valeurs de la viscosité intrinsèque et de l'application de la formule d'Einstein :

$$[\eta] = 2{,}5 \frac{V_e \times N_A}{M} \qquad (59)$$

où M est la masse moléculaire et $N_A$ le nombre d'Avogadro.

Ce tableau montre que $V_{-1}$ varie peu avec la masse moléculaire. On peut lui faire correspondre les rotations de la chaîne latérale et les petites déformations de la sous-chaîne.

Il est surprenant de voir que pour $P_7$, $V_w$ est très supérieur à $V_e$, soit plus de quatre fois sa valeur. La polydispersité n'est pas capable d'expliquer un tel écart. On pourrait évoquer un effet dû à la forme allongée des polymères de petite masse dont l'influence est plus importante sur $V_w$ que sur $V_e$; mais un tel écart demeurait cependant difficile à inter-

préter. Il reste l'hypothèse d'une inhibition, entraînant une diminution de la durée de vie de la fluorescence. Nous reprendrons cette question plus loin. De toute manière il semble légitime de supposer que $V_w$ correspond à une rotation en bloc de la molécule. Par contre, on voit que pour $P_4$ et $P_5$, $V_w$ est nettement inférieur à $V_e$ et à même valeur pour ces deux polymères. On est donc amené à supposer dans ce cas l'existence d'une unité cinétique inférieure à la molécule.

b) *Variation du taux de polarisation avec la température.*

Nous avons utilisé pour cette étude les solutions de $P_7 f_2$ et $P_5 f_2$ qui nous avaient servi pour les mesures à 20 °C. Les résultats des mesures sont rassemblés dans les tableaux IX et X et les courbes $1/p = f(T/\eta)$ correspondantes dans les figures 15 et 16.

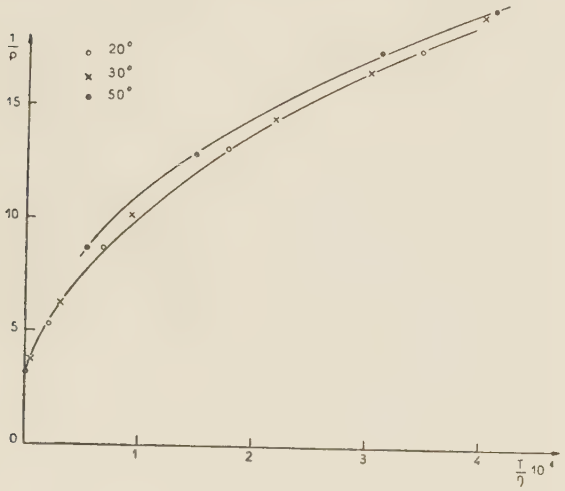



Fig. 15. — Variation de la polarisation de $P_7 f_1$ avec la température.

Pour une même valeur de $T/\eta$; on constate, qu'entre 20 et 30°, il n'y a pas de variation du taux de polarisation $p$. Par contre, entre 30 et 40°, la variation de $p$ est nettement mesurable. Enfin, les valeurs trouvées à 50°, se placent aux erreurs d'expériences sur la courbe relative à 40°.

Pour expliquer ce phénomène, on peut admettre qu'entre 30 et 40° il existe une transition du polymère qui influe sur sa mobilité interne. Cependant, cette étude demande à être précisée, et en particulier, il faudrait vérifier qu'à nos différentes températures la durée de vie de l'état excité est la même.

### 4° *Etude du rendement du groupe fluorescent fixé sur les polymères.*

Afin de déterminer si le groupe fluorescent n'est pas inhibé lorsqu'il est fixé sur notre polymère, ce qui entraînerait une diminution de la durée de l'état excité, nous avons entrepris des mesures du rendement relatif des polymères par rapport à la paratoluidine conjuguée.

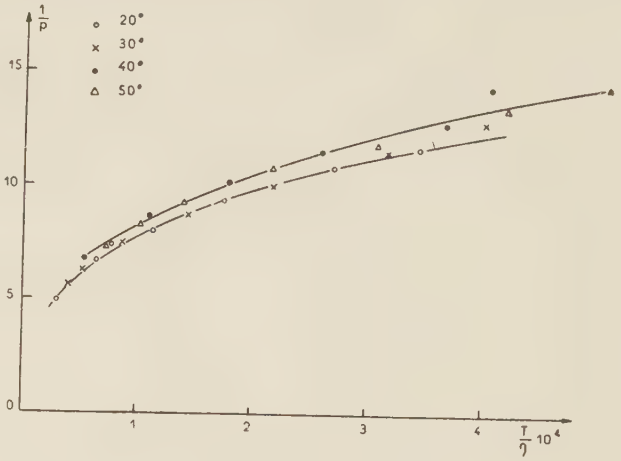



Fig. 16. — Variation de la polarisation de $P_5 f_2$ avec la température.

Dans ce but nous avons mesuré :

— Le spectre d'absorption et l'intensité d'émission en unité arbitraire du groupe fluorescent conjugué à la paratoluidine.

— Le spectre d'absorption et l'intensité d'émission du même groupe lorsqu'il est fixé sur nos polymères.

a) *Etude de la relation entre la durée de vie et la courbe d'absorption pour la paratoluidine conjuguée.*

On sait qu'il existe entre la durée de vie $\tau_0$ et le coefficient d'extinction molaire $\varepsilon(\tilde{\nu})$ la relation [1].

$$\frac{1}{\tau_0} = 2{,}88 \cdot 10^{-6}\, n^2 \int \varepsilon(\tilde{\nu}) \frac{(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^3}{\tilde{\nu}}\, d\tilde{\nu} \qquad (60)$$

$n$ est l'indice de réfraction du solvant;

$\tilde{\nu}$ est le nombre d'onde. L'intégrale est étendue à la première bande d'excitation électronique;

$\tau_0$ est la durée de vie lorsqu'il n'existe aucune cause de désactivation cinétique, c'est-à-dire lorsque le rendement est égal à un;

$\tilde{\nu}_0$ est le nombre d'onde correspondant à la transition électronique pure.

Cette formule suppose que le spectre d'émission est symétrique du spectre d'absorption par rapport à la fréquence $\tilde{\nu}_0$. Elle nécessite la connaissance de $\tilde{\nu}_0$. Si l'on pose que la longueur d'onde du maximum de l'émission est à 540 mμ [valeur mesurée par Weber et Teale ([53]) dans l'éthanol pour l'aniline

conjuguée] et que l'on trace la courbe symétrique de l'absorption centrée sur ce maximum on trouve :

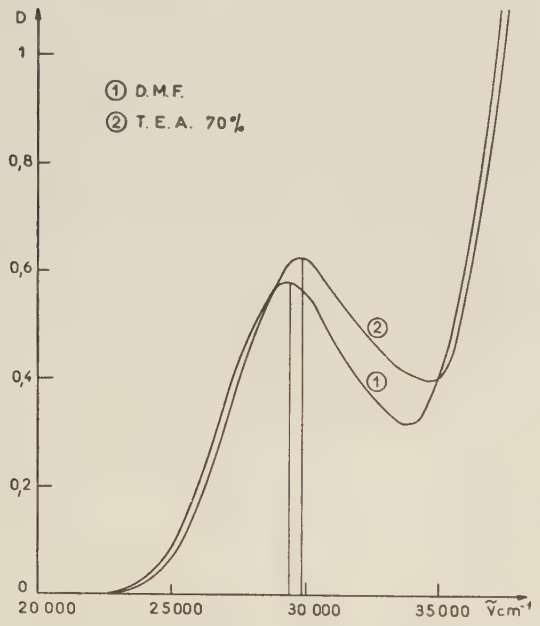



Fig. 17. — Absorption de la paratoluidine conjuguée.

$\nu_0 = 24\,000$ cm$^{-1}$. De plus, il faut remarquer que dans le cas de la paratoluidine conjuguée la bande d'absorption du groupe fluorescent est masquée vers les courtes longueurs d'onde par la bande du noyau benzénique substitué. Nous avons supposé que la bande caractéristique du groupe fluorescent était symétrique par rapport à son maximum. Cette approximation nous fournira une valeur de $\tau_0$ trop grande car on sait que la bande d'absorption est toujours plus étalée vers les grandes fréquences. Avec ces approximations on trouve :

$$\tau_0 = 2{,}9 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

Or, la durée de vie effective est donnée par l'équation (1) :

$$\tau = \tau_0 \rho \qquad (61)$$

où $\rho$ est le rendement de l'émission par rapport aux processus de désactivation cinétique.

Si on prend $\rho = 0{,}53$ d'après la mesure de Weber et Teale (54) dans le cas de l'acide sulfonique 1-diméthylaminonaphtalène on obtient :

$$\tau = 1{,}53 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

Nous avons adopté dans tous nos calculs la valeur de $\tau = 1{,}2\ 10^{-8}$ sec, mesurée par Steiner et Mac Alister (40) sur les protéines conjuguées.

b) *Mesures du rendement relatif de la paratoluidine conjuguée.*

Nous simplifierons la formule (60) en prenant l'approximation usuelle suivante (1) :

$$\frac{1}{\tau_0} = 2{,}88\, n^2\, 10^{-6}\, \tilde{\nu}^2_m \int \varepsilon(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu} \qquad (62)$$

où $\tilde{\nu}_m$ est le nombre d'onde correspondant au maximum. Le rapport des valeurs de $\tau$ pour deux solvants quelconques s'obtiendra en combinant les formules (61) et (62). Si 1 et 2 désignent les deux solvants on a :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{n_2^2\, \tilde{\nu}^2_{m2}}{n_1^2\, \tilde{\nu}^2_{m1}} \cdot \frac{A_2}{A_1} \cdot \frac{I_1}{I_2} \qquad (63)$$

où $A_2$ et $A_1$ sont les aires des courbes d'absorption tracées en fonction des nombres d'onde.

$I_2$ et $I_1$ sont les intensités de la lumière fluorescente dans les deux solvants étudiés.

La formule (63) a été appliquée pour la paratoluidine conjuguée en solution dans la D.M.F. et T.E.A.-D.M.F. 70 %. Les spectres d'absorption ont été mesurés au spectrophotomètre Zeiss, tandis que les intensités furent mesurées à 90° à l'appareil de diffusion de la lumière de Wippler et Scheibling. Sur le faisceau excitateur on place un filtre de Wood et sur le faisceau observé un filtre jaune Wratten n° 8 qui élimine la lumière diffusée. Les intensités sont égales dans ces deux solvants à la précision de l'expérience, qui ne dépasse pas 10 à 15 %.

On trouve en appliquant la formule (63) :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = 1{,}15$$

c'est-à-dire qu'à la précision de la formule employée et des mesures d'intensités, les durées de vies sont les mêmes.

Nous avons également mesuré l'absorption de la paratoluidine conjuguée en solution dans un mélange de D.M.F. et de 10 % d'aniline. Nous n'avons pas constaté de changement d'intensité. L'aniline ne joue donc pas le rôle d'inhibiteur ce qui permet de supposer que dans le polyparaaminostyrène, les groupes amines aromatiques n'inhibent pas la fluorescence du groupe fluorescent.

c) *Mesure de rendement de fluorescence des polymères conjugués.*

Nous avons mesuré les spectres d'absorption des polymères conjugués dans la D.M.F. et un mélange D.M.F.-T.E.A. 70 %. Ces deux solvants se situent en effet, aux deux extrémités de l'échelle de viscosité employée dans nos mesures du taux de polarisation. Un exemple de spectre est donné sur les

figures 18 et 19. Sur les mêmes figures sont portés les spectres d'absorption des polymères non conjugués dans le même domaine de fréquences. Si nous retranchons ces derniers spectres des premiers, on obtient une bande tout à fait semblable à celle du groupe fluorescent conjugué avec la paratoluidine, qui est caractéristique du groupe fluorescent. Le maximum de cette bande dans la D.M.F. est autour de 340 mμ (29 300 $cm^{-1}$) et de 335 mμ (29 700 $cm^{-1}$) dans le mélange D.M.F.-T.E.A. Ce maximum nous a déjà servi à doser le nombre des groupes fluorescents par molécule de polymère.

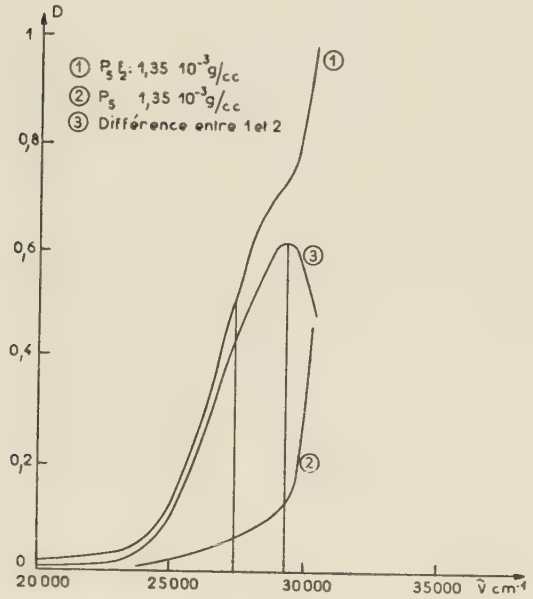



Fig. 18. — Absorption de $P_5 f_2$ dans D.M.F.

Nous avons ensuite mesuré l'intensité de fluorescence avec l'appareil à diffusion de la lumière des polymères dans la D.M.F. et T.E.A. 70 %, dans les mêmes conditions que pour la paratoluidine conjuguée. On peut ainsi calculer le rendement de fluorescence relatif, par rapport à la paratoluidine conjuguée. Pour cela, il faut rapporter les intensités mesurées dans le cas du polymère et de la paratoluidine à la même densité optique du maximum de la bande caractéristique du groupe fluorescent. Cependant, il convient d'appliquer une correction à ces intensités. En effet, l'absorption propre du polymère a pour résultat de réduire le faisceau excitateur d'une quantité supplémentaire, sur le parcours de ce faisceau allant du bord au centre de la cellule de mesure. Raisonnons sur un rayonnement excitateur monochromatique. Si $J_0$ désigne l'intensité du faisceau au centre de la cellules pour une solution de paratoluidine de densité $D_0$ et $J_1$ l'intensité correspondante pour une solution de polymère de même concentration en groupes fluorescents et possédant une densité supplémentaire $D_1$, le rapport de $J_0$ à $J_1$ est (1) :

$$\frac{J_0}{J_1} = \frac{10^{-D_0}}{10^{-(D_0+D_1)}} = 10^{D_1} \qquad (64)$$

Pour appliquer cette formule, nous avons supposé ce qui semble naturel, que le rayonnement excitateur est essentiellement constitué par la raie 365 mμ du mercure. Pour les concentrations en polymère utilisées (de l'ordre de $10^{-4}$ g/cc) et les

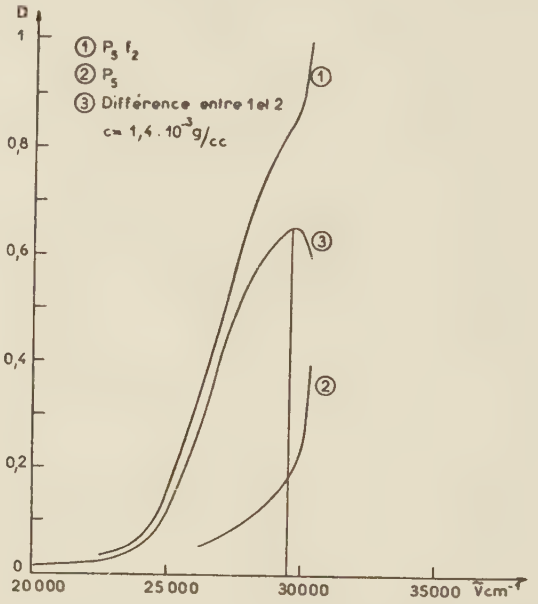



Fig. 19. — Absorption de $P_5$ dans D.M.F.-T.E.A. 70 %.

dimensions de la cuve employée (3 cm), la correction qui résulterait de l'application de la formule (64) serait de l'ordre de 1 % à 2 %. Nous l'avons négligée. Les résultats des mesures se trouvent dans le tableau XII :

TABLEAU XII

| | $I_0/I$ | |
|---|---|---|
| | DMF | DMF-TEA 70 % |
| $P_4 f_4$ | 3,9 | 2,39 |
| $P_5 f_2$ | 3,6 | 2,1 |
| $P_7 f_2$ | 3,2 | 2,23 |

Dans ce tableau $I_0$ désigne l'intensité de fluorescence de la paratoluidine, I celle du polymère. On voit que, malgré cette correction, le rendement de fluorescence demeure nettement plus faible dans le cas des polymères que dans celui de la paratoluidine conjuguée. Nous supposerons que cette inhibition est due à un processus dynamique. Ceci est appuyé par le fait que l'inhibition est plus faible dans le solvant le plus visqueux (70 % T.E.A.) que dans la D.M.F. Avec cette hypothèse le rapport de la durée de vie de l'état excité du groupe fluorescent fixé sur le polymère et conjugué sur la paratoluidine est égal au rapport des intensités correspondantes. Il en résulte que les volumes calculés précédemment seront trop grands et qu'il convient de les corriger proportionnellement à la durée de vie.

d) *Valeurs corrigées des volumes moyens.*

On pourra écrire :

$$V_w \text{ corrigé} = V_w \times \frac{I}{I_0} \text{ mesuré dans la D.M.F.} \quad (66)$$

Par contre, les volumes $V_{-1}$ on a la relation :

$$V_{-1} \text{ corrigé} = V_{-1} \times \frac{I}{I_0} \text{ mesuré dans DMF-TEA 70 \%} \quad (67)$$

Le résultat des calculs est porté dans le tableau XIII

TABLEAU XIII

| | $V_w$ | $V^{-1}$ |
|---|---|---|
| $P_7$ | 17 300 Å³ | 990 Å³ |
| $P_5$ | 23 600 Å³ | — |
| $P_4$ | 21 100 Å³ | 960 Å³ |

On voit qu'avec cette correction le volume $V_w$ relatif à $P_7$ est beaucoup plus proche du volume déterminé par viscosité intrinsèque (tableau XI) qui est de 14 000 Å³.

Il est donc raisonnable de supposer que pour $P_7$ $V_w$ est le volume de la molécule toute entière. La différence que l'on observe entre $V_w$ et $V_e$ étant attribuée à la différence des moyennes que représentent ces deux quantités. En effet, nos polymères n'étant pas fractionnés présentent une certaine polydispersité en masse. Or, la moyenne correspondant à $V_w$ porte sur des puissances plus élevées que celle correspondant à $V_e$.

D'après notre expérience sur la paratoluidine conjuguée dissoute dans la D.M.F. contenant 10 % d'aniline, les fonctions aromatiques portées par les monomères ne peuvent être tenues pour responsables de l'inhibition. La cause est probablement l'action des groupes amines oxydés qui existent malgré la précaution que nous avons prise de dégazer nos solutions pour la réaction de conjugaison. A l'appui de cette hypothèse, nous avons observé que des polymères pour lesquels la réaction de conjugaison a été effectuée dans des solutions non dégazées présentent un rendement de fluorescence inférieur aux échantillons préparés à l'abri de l'air. De plus, le taux de polarisation est nettement supérieur pour les premiers, dans tous les solvants utilisés.

8° *Comparaison de la théorie et de l'expérience.*

a) *Transformation du paramètre B.*

Afin de confronter plus commodément nos résultats expérimentaux avec les considérations théoriques que nous avons développées dans la Ire partie nous introduirons la notion de volume équivalent de la sous-chaîne. Dans le modèle théorique utilisé, le frottement hydrodynamique est concentré sur les points de jonction des sous-chaînes et on lui fait correspondre un coefficient $f$. Nous supposerons que nous pouvons appliquer à notre sous-chaîne la théorie de Flory ([52]) relative à la constante de diffusion de translation des polymères en chaîne et nous assimilerons $f$ au coefficient de frottement de translation.

Si $l^2$ est l'écart quadratique moyen entre les extrémités de la sous-chaîne, on a d'après Flory :

$$f = 5{,}11\ (l^2)^{1/2}\eta \quad (68)$$

$\eta$ étant la viscosité du solvant.

En portant cette valeur dans l'expression de B [formule (44)], on trouve :

$$B = \frac{kT}{2 \times 0{,}425\ (l^2)^{3/2}\eta}\tau \quad (69)$$

Au dénominateur de l'expression précédente figure un terme de la dimension d'un volume. Nous poserons :

$$V_s = 0{,}425\ (l^2)^{3/2}. \quad (70)$$

D'après cette définition et l'équation (46), $V_s$ est le volume d'une sphère à laquelle correspondrait la même polarisation de fluorescence que celle qui est produite par la sous-chaîne isolée. La détermination de B conduit donc au paramètre $V_s$ lui-même relié facilement aux dimensions de la sous-chaîne. En effet, si $b$ désigne la longueur de l'élément statistique que nous avons déterminé par la loi de

viscosité intrinsèque en fonction de la masse, on a :

$$l^2 = nb^2 \qquad (71)$$

où $n$ est le nombre de monomères dans la sous-chaîne.

b) *Application au cas du polyparaaminostyrolène.*

Nous analyserons les courbes $1/p = f(T/\eta)$ pour le polyparaaminostyrène à 20° C. Le paramètre B varie dans nos expériences avec la viscosité. Nous admettrons que $V_s$ est constant pour les différents solvants. Ceci est justifié, car comme nous le verrons par la suite, ce volume étant petit, le nombre de monomères qui correspond est relativement faible et les interactions à longue distance sont négligeables entre les éléments de la sous-chaîne, en première approximation.

En premier lieu, nous observerons qu'en conformité avec la théorie, lorsque la masse moléculaire augmente, la courbe $1/p = f(T/\eta)$ ne varie plus. Elle atteint pratiquement son allure limite pour $P_5$.

De plus, le volume de l'unité cinétique maximum que l'on observe pour $P_4$ et $P_5$ est nettement inférieur au volume total du polymère. Pour aller plus loin il nous faut déterminer $p_1$. Prenons d'abord $p_1 = p'_0$ polarisation extrapolée dans la courbe relative à $P_4$. $V_s$ sera déterminé par la pente de la tangente initiale c'est-à-dire : $V_s = V_{-1}/2$. On peut tracer alors une courbe théorique d'après la courbe universelle (fig. 5). On constate alors que la courbe expérimentale présente une courbure beaucoup plus accentuée que la courbe théorique, et cela même si l'on tient compte de la correction de la durée de vie déduite de la variation du rendement quand on passe du solvant à 70 % T.E.A. à la D.M.F. Ce phénomène s'interprète bien par l'existence de déformations rapides et limitées intérieures à la sous-chaîne et par les rotations de la chaîne latérale.

Nous prendrons maintenant pour $p_1$, la polarisation déduite de l'ordonnée à l'origine de l'asymptote. On a alors :

$$V_s = \frac{V_w}{2}$$

soit sans la correction due à l'inhibition

$$2\,V_s = 83\,000\ \text{Å}^3$$

et avec correction :

$$2\,V_s = 22\,300\ \text{Å}^3$$

On en déduit d'après (70) :

$$(l^2)^{1/2} = 46\ \text{Å non corrigé}$$
$$(l^2)^{1/2} = 26\ \text{Å corrigé}$$

Or, nous avons $b = 7{,}7$ Å d'après nos mesures de viscosité intrinsèque d'où :

$$n_s = 35 \text{ non corrigé}$$
$$n_s = 11 \text{ corrigé.}$$

Ce dernier chiffre est proche de l'unité cinétique déterminée par Kauzmann et Eyring ([55]) (20 à 25 monomères).

Par ailleurs, on peut calculer au moyen de la masse moléculaire déterminée par diffusion de la lumière et la masse moléculaire du monomère ($M_0 = 119$) que $P_7$ contient 24 monomères, c'est-à-dire qu'il est de l'ordre de l'unité cinétique. Ceci confirme que l'unité maximum déterminée sur la courbe correspondante est bien la molécule toute entière dans le cas où la molécule est petite.

Nous sommes donc arrivés à la conclusion que la fin de notre courbe expérimentale correspond à la tangente de notre courbe théorique. Mais l'existence du spectre de petits temps de relaxation (grandes constantes de diffusion) gêne l'interprétation plus précise. Il est probable que l'importance des mouvements rapides vient en grande partie du fait que le groupe fluorescent est porté sur une chaîne latérale. Le phénomène serait beaucoup moins marqué si les oscillateurs d'émission étaient incorporés directement dans le squelette de la chaîne.

Dans tous les cas, pour vérifier la courbe théorique que nous avons donnée, il conviendrait donc de prolonger les mesures pour des valeurs de B plus grandes. Nous ne pouvons pas diminuer la viscosité considérablement, en changeant de solvant, car la viscosité la plus petite employée (celle de la diméthylformamide) est de l'ordre de grandeur des liquides usuels. On pourrait envisager alors d'utiliser des groupes fluorescents de durée de vie plus longue.

c) *Viscosité interne.*

Revenons à l'équation (50), de la 1re partie. Puisque $\sin^2 x/2$ et $x$ sont bornés dans l'intervalle d'intégration nous pourrons avoir une approximation correcte de l'intégrale du deuxième membre, en remplaçant ces deux variables par leur valeur moyenne. On obtiendra alors :

$$\frac{\dfrac{1}{p} - \dfrac{1}{p_1}}{\dfrac{1}{p_1} - \dfrac{1}{3}} = \frac{\tau}{1/A + 1/B}$$

avec :

$$A = \frac{24\,kT}{l^2\mathcal{F}}$$

$$B = \frac{12\,kT}{l^2 f} = \frac{kT}{2V_s\eta}.$$

D'après cette dernière équation le taux de polarisation dépend de la somme d'un terme relatif à la résistance du solvant et d'un terme indépendant

du solvant contenant la constante $\mathcal{F}$ caractéristique du polymère.

Nous évaluerons d'abord ce terme en nous reportant au travail de Leray. La comparaison de ses résultats expérimentaux avec la théorie de Cerf fournit ([30], [31]) :

$$\gamma = \frac{\mathcal{F} l^2}{MkT} = 1{,}1 \cdot 10^{-8} \text{ sec/gr}$$

cette valeur de $\gamma$ a été obtenue pour une série de polystyrènes différents de masse moléculaire M et d'écart quadratique entre les extrémités de la chaîne $L^2$.

En supposant que $\gamma$ a la même valeur pour notre polymère, on calculera pour la sous-chaîne à 11 chaînons $\frac{1}{A} = 6\ 10^{-7}$ sec.

Par ailleurs dans un solvant de viscosité 1 cp à 20°, on calculera : $1/B = 5{,}510^{-9}$ sec.

Il en résulte que le terme de viscosité interne est plus de cent fois plus grand que celui dû à la résistance du solvant. Ce dernier serait donc négligeable et l'asymptote de la courbe $1/p = f\ (T/\eta)$ devrait être une horizontale.

Il en résulte donc un désaccord entre cette conclusion et nos expériences. Ce désaccord ne peut être expliqué par des erreurs expérimentales. Nous ne pensons pas, non plus, que la différence de nature des polymères utilisés dans les expériences de Leray et les nôtres, puisse en rendre compte entièrement. Nous voyons deux hypothèses qui permettent d'en comprendre les raisons.

1° On peut discuter la légitimité du modèle que nous avons utilisé. En effet, l'étude de la dépolarisation de fluorescence est en fin de compte l'étude de la diffusion de rotation d'un groupe d'atomes portés par la chaîne. Quans on utilise le modèle à sous-chaîne de Gauss on relie ce mouvement à celui d'un chaînon fictif joignant deux points éloignés de la chaîne. Il est possible que cette approximation, légitime dans le cas de la dispersion de viscosité et de la biréfringence d'écoulement, ne le soit pas aussi bien dans notre cas. Cette objection s'appliquerait de façon identique aux théories d'absorption diélectriques par les chaînes portant des moments dipolaires. Elle provient de l'importance différente des divers temps de relaxation qui interviennent dans les deux catégories de phénomènes. Ce point a déjà été discuté dans la 1re partie.

2° Mais on peut voir une autre explication à ce désaccord. Nous rappelons que la notion de viscosité interne a été introduite par Cerf pour rendre compte essentiellement de résultats de biréfringence d'écoulement. Dans ces expériences les macromolécules sont soumises à l'action d'un champ hydrodynamique qui provoque des déformations importantes de la molécule. On conçoit alors qu'un grand nombre de barrières de potentiel qui limitent la mobilité des liaisons C — C sur leur cône de valence, soient franchies, d'où l'apparition d'une viscosité interne.

Au contraire, dans les expériences sur la polarisation de fluorescence, les molécules ne sont soumises à aucune contrainte extérieure. Il est vraisemblable que dans ce cas, il y ait peu de barrières de potentiel franchies, et que les atomes restent au voisinage d'une position d'équilibre moyenne, d'où pas de viscosité interne. Les durées des phénomènes observés dans les deux cas sont également très différentes. En biréfringence d'écoulement la période de la tension de déformation est de l'ordre de $10^{-4}$ sec pour les gradients habituels, alors que la rotation moyenne responsable de la dépolarisation de fluorescence intervient dans un temps de l'ordre de $10^{-8}$ sec (durée de vie de l'état excité). Enfin, nous rappellerons que la théorie de la dispersion de viscosité de Rouse ([18]) ne fait pas intervenir la viscosité interne, quoique donnant une représentation très bonne des expériences ([18], [56]). Ce point a été discuté par Cerf ([31]) d'une manière analogue à ce que nous venons de faire.

### 9° *Comparaison avec les mesures d'absorption diélectrique.*

Les théories basées sur le modèle à sous-chaînes Gaussiennes prévoient que le temps de relaxation $\theta$ qui correspond au maximum de la courbe de $\varepsilon''$ en fonction de la fréquence, est caractéristique de la sous-chaîne et indépendant de la masse moléculaire ([21], [22], [23]). Son expression est :

$$\theta = \frac{12\ kT}{fl^2}$$

ce que nous pouvons écrire, d'après ce que nous avons dit plus haut.

$$\theta = \frac{2V_s}{kT}. \qquad (72)$$

La valeur moyenne de $\theta$ déterminée par des mesures sur des polymères de masses moléculaires différentes, en solution dans le toluène et à —10 °C, est de $1{,}7\ 10^{-8}$ sec pour le Polyméthacrylate de méthyle et $0{,}86\ 10^{-8}$ sec pour le polyacétate de vinyl ([57]). En appliquant la formule (72). On trouve pour $V_s$, 34 000 Å$^3$ (P.M.M.) et 17 000 Å$^3$ (P.A.V.). Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de celles que nous avons données pour le polyparaaminostyrène. Il convient de remarquer que les plus petites concentrations utilisées dans les expériences diélectriques sont de 4 %, alors que nos concentrations sont de l'ordre de 0,2 %.

## IV. — Polystyrolène portant un groupe aminé terminal.

### 1° *Origine du polymère.*

Ce polymère a été préparé au laboratoire du C.R.M. par Mme Loucheux, qui l'a mis obligeamment à notre disposition. Il est obtenu par polymérisation anionique dans l'ammoniac liquide suivant la méthode de Higginson et Wooding (58). La masse moléculaire de 2 200 calculée à partir du dosage d'azote (Kjedal) s'accorde avec la masse calculée à partir de la loi de la viscosité intrinsèque donnée par les mêmes auteurs. On sait que les polymérisations anioniques ont la propriété de fournir une distribution de masses moléculaires étroite.

### 2° *Conjugaison.*

Le polymère ne contient qu'un seul groupe amine par molécule. On prépare une solution de 20 % dans la pyridine, 7,5 % du poids du polymère de C.S. D.A.N. dans 1 cm³ de pyridine, que l'on verse dans la solution de polymère. On laisse réagir le mélange 12 h à température ordinaire, puis 7 h à 50°. Le polymère est ensuite précipité par le méthanol, puis abondamment rincé avec du méthanol. L'opération est répétée trois à quatre fois afin d'éliminer le chlorure qui n'a pas réagi. Le spectre d'absorption dans le benzène présente une bande nettement détachée ayant un maximum à 340 mμ (fig. 20).

Si l'on prend comme coefficient d'absorption spécifique molaire la valeur $4{,}4\ 10^6$ cm²/mole déterminée par Weber (12) pour le benzylsulfonamide 1-diméthylamino 5-naphtalène, on trouve que 1/3 des molécules de polymère ont un groupe fluorescent; le rendement de la réaction de conjugaison est de 50 %.

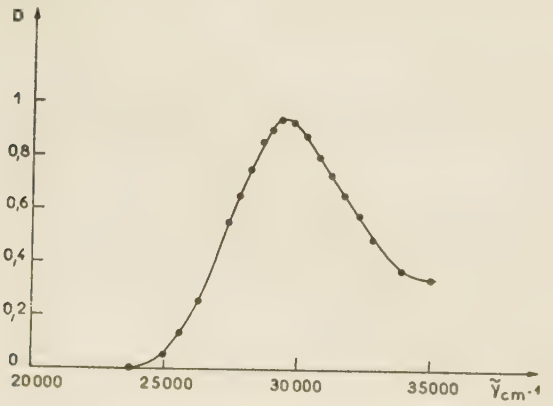



Fig. 20. — Absorption du polystyrolène conjugué dans le benzène.

*Mesure du taux de polarisation des solutions dans le pyralène.*

Les viscosités furent mesurées avec l'appareil décrit dans la 1re partie. La lumière excitatrice était linéairement polarisée. Le tableau XIV et la figure 21 donnent des résultats de mesure $1/p$ varie linéairement avec $T/\eta$. Dans le solvant le plus visqueux (1499), la polarisation extrapolée est $p'_0 = 0{,}415$. La pente fournit le volume V = 745 Å³. Dans le pyralène 1477 on a $p'_0 = 0{,}33$ et V = 1 490 Å³. On voit que l'on retrouve des résultats semblables à ceux de la P.V.A. et de la Pp.A.St. L'explication sera la même, à savoir l'existence d'une polydispersité de constante de diffusion. On peut rattacher l'existence de la polydispersité à la structure du polymère de la façon suivante :

L'oscillateur fluorescent qui est localisé sur le noyau naphtalène, peut tourner autour des liaisons C — S, S — N, N — C, et les liaisons C — C du polymère. Chacun de ses axes de rotation faisant un certain angle avec le précédent (angle de valence). Le volume entraîné est d'autant plus grand que la liaison covalente, qui joue le rôle d'axe de rotation, est plus éloignée du groupe fluorescent.

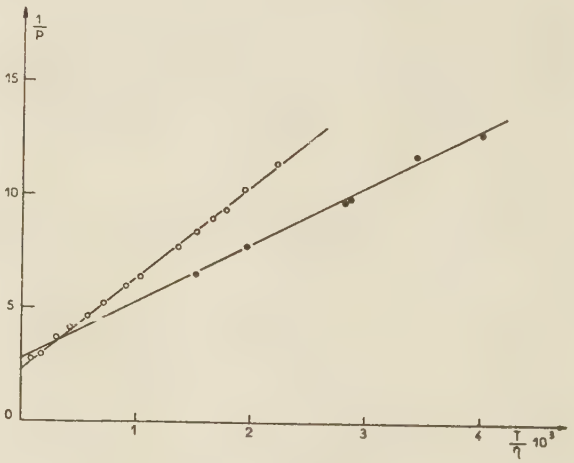



Fig. 21. — Polarisation de fluorescence du polystyrolène conjugué dans les pyralène 1499 ○ et pyralène 1477 ●.

Par ailleurs, il est raisonnable de supposer que l'amplitude des rotations est gênée par des empêchements stériques, et par conséquent, croît avec la température. Il en résulte que le taux de polarisation décroît plus vite avec la température que ne laisse prévoir la variation de $T/\eta$. La forme linéaire de $1/p = f(T/\eta)$, dans un solvant déterminé, obtenue en variant la température, est donc le résultat des deux influences contraires : la polydispersité et l'augmentation de l'amplitude des rotations autour des cônes de valence.

Nous terminerons cette discussion en comparant nos résultats au travail de Brechtbuhler et Magat ([59]). Ces auteurs ont mesuré le taux de polarisation d'un polystyrène de masse $4{,}5\ 10^6$ contenant sur un chaînon terminal un groupe fluorescent, le 1,2 diméthyl-5,6 benzoacridine. Les solvants utilisés étaient des mélanges de diphényl chloré et de benzène à température ordinaire dans lequel $1/p = f\ (T/\eta)$ est une droite. Ce fait paraît être en contradiction avec nos expériences. Toutefois, il faut remarquer que la durée de vie du groupe fluorescent utilisé par ces auteurs est de $1{,}7\ 10^{-10}$ sec, soit un temps soixante-dix fois moins que celui employé dans nos expériences. Pendant cette durée spécialement courte, les oscillateurs d'émissions ont une rotation faible, si bien que l'on peut supposer que les points expérimentaux se placent sur la tangente initiale de la courbe

$$1/p = f\ (T/\eta).$$

TABLEAU XIV

*Polystyrène dans Pyralène* 1499.

| $t°$ | 10,4° | 15,35° | 21° | 24,5° | 27,8° | 30,62° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | 0,362 | 0,344 | 0,270 | 0,243 | 0,215 | 0,190 |
| $\eta$ cp | 357 | 182 | 99 | 70,5 | 53 | 43 |

| $t°$ | 34° | 36° | 40,3° | 42,1° | 43,3° | 46,5° | 49,4° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | 0,166 | 0,156 | 0,129 | 0,119 | 0,111 | 0,097 | 0,088 |
| $\eta$ cp | 33,8 | 29,5 | 23 | 20,7 | 19,0 | 16,6 | 14,5 |

Les mesures du taux de polarisation du polymère en solution dans le Pyralène 1499 ont été faites à deux concentrations ($10^{-3}$ g/cm³ et $5\ 10^{-4}$ g/cm³). Elles sont identiques à la précision des mesures près. Dans le pyralène 1477 la concentration était de l'ordre de $5\ 10^{-5}$ g/cm³.

## Conclusion.

Nous avons montré dans ce travail que l'on peut utiliser la polarisation de fluorescence pour étudier le mouvement microbrownien des polymères en solution.

La variation du taux de polarisation avec la viscosité du solvant peut s'interpréter au moyen d'un mélange fictif de sphères dont on peut déterminer trois moyennes sur les volumes.

Nous avons développé une théorie moléculaire basée sur le modèle à sous-chaînes Gaussiennes d'où il ressort que l'unité de rotation essentielle est précisément la sous-chaîne gaussienne. Cette conclusion rejoint les théories de l'absorption diélectrique basées sur le même modèle.

Les polymères fluorescents furent obtenus par action du chlorure de sulfonyl 1 diméthylamino 5 naphtalène sur des polymères portant des groupes aminés. L'étude expérimentale du taux de polarisation a permis d'établir une très grande polydispersité de constantes de diffusion de rotation. Contrairement à ce qui se passe pour les molécules indéformables, le rapport température sur viscosité ne suffit pas à caractériser la polarisation : en effet, la température modifie la souplesse de la chaîne. L'analyse plus détaillée des expériences avec le polyparaaminostyrolène a permis de prouver que la plus grande unité de rotation est la molécule toute entière, pour les petits degrés de polymérisation (inférieur à 20).

Pour les degrés de polymérisation assez élevés (supérieur à 100) l'unité cinétique maximum est très inférieure à la molécule toute entière (11 monomères). La comparaison de la théorie avec l'expérience conduit à assimiler cette unité avec la sous-chaîne de Gauss. L'ordre de grandeur du volume de la sous-chaîne est bien la même que celui que l'on calcule à partir des expériences d'absorption diélectrique. Les conditions expérimentales de la polarisation de fluorescence sont cependant à plusieurs égards plus avantageuses. On peut en particulier, travailler à température ordinaire, avec des solvants polaires et a des concentrations beaucoup plus faibles. Le domaine des petits temps de relaxation peut être facilement étudié, par contre, on est limité pour les grands temps par la durée de vie des groupes fluorescents, habituellement de $10^{-8}$ sec et par la viscosité minimum des solvants (de l'ordre d'une centipoise).

Pour les temps de relaxation faibles, le modèle à sous-chaîne de Gauss n'est plus valable et il devient nécessaire d'établir un modèle plus réaliste.

## BIBLIOGRAPHIE


(1) Th. Forster. — *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck et Ruprecht, Göttingen 1951.
(2) S. Nikitine. — *J. Chim. phys.*, 1950, p. 614.
(3) E. Laffitte. — *Thèse*, Paris, 1954.
(4) G. Weber. — *Trans. Faraday Soc.*, 1948, **44**, 185.
(5) F. Weigert. — *Verh. Dtsch. Physikal. Ges.*, 1920, **23**, 100.
(6) S. I. Wawilow et W. L. Lewschin. — *Z. Physik.*, 1923, **16** 135.
(7) Lewschin. — *Z. Physik.*, 1925, **32**, 307.
(8) F. Perrin. — *C. R.*, 1925, **180**, 581.
F. Perrin. — *Ann. de Phys.*, 1929, **12**, 169.

(9) F. Perrin. — *J. Phys.*, 1934, **5**, 497; *J. Phys.*, 1936, **7**, 1.
(10) R. Memming. — *Z. für Phys. Chem.*, 1961, **28**, 168.
(11) F. Perrin. — *Acta Phys. Polon.*, 1936, **5**, 335.
(12) G. Weber. — *Biochem. J.*, 1952, **51**, 145.
(13) J. G. Kirkwood. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.*, 1949, **68**, 649.
(14) J. G. Kirkwood et R. M. Fuoss. — *J. chem. Phys.*, 1941, **9**, 329.
(15) W. G. Hammerle et J. G. Kirkwood. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1743.
(16) J. J. Erpenbeck et J. G. Kirkwood. — *J. chem. Phys.*, 1958, **29**, 909.
(17) A. Peterlin. — Colloque, Collège de France, 1948.
(18) P. E. Rouse. — *J. Chim. phys.*, 1953, **21**, 1272.
(19) F. Bueche. — *J. chem. Phys.*, 1954, **22**, 603.
(20) R. Cerf. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 531; *J. Phys.*, 1958, **19**, 122.
(21) B. H. Zimm. — *J. chem. Phys.*, 1956, **24**, 269.
(22) L. K. H. Van Beek et J. J. Hermans. — *J. Polymer Sci.*, 1957, **23**, 211.
(23) Kastner. — *Kolloïd Z.*, 1961, **178**, 24; 1961, **178**, 119; 1961, **179**, 34.
(24) W. Kuhn. — *Helv. chim. Acta.*, 1950, **33**, 2057.
(25) C. Reiss et H. Benoit. — *C. R. Acad. Sci.*, 1961 **253**, G. Weill. *Thèse*, Strasbourg (1958).
(26) Ph. Wahl. — *J. de Phys.*, 1959, **20**, 680.
(27) J. J. Hermans. — *Physica*, 1943, p. 777.
W. Kuhn et H. Kuhn. — *Helv. chim. Acta.*, 1943, **26**, 1394.
(28) Chandrasekhar. — *Rev. Mod. Physics.*, 1943, **15**, 1.
(29) G. E. Uhlenbeck et L. S. Ornstein. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 823.
(30) J. Leray. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 1741; *J. Polym. Sci.*, 1957, **23**, 167.
(31) R. Cerf. — *Fortsch. Hochpolym. Forsch.*, 1950, **1**, 382.
(32) B. O. Peirce. — *A short table of Integrals*, Ginn et Cie, USA.
(33) P. Soleillet. — *Ann. Phys.*, 1929, **12**, 23.
(34) Wright. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1934, **24**, 206.
(35) W. F. Harrington, P. Johnson et R. H. Otterwill. — *Biochem. J.*, 1956, **63**, 349.
(36) E. Gaviola et P. Pringsheim. — *Z. für Phys.*, 1924, **24**, 24.
(37) G. Weber. — *Biochem. J.*, 1952, **51**, 155.
(38) W. F. Harrington, P. Johnson et R. Hotterwill. — *Biochem. J.*, 1956, **62**, 569.
(39) T. L. Tsao. — *Biochem et Biophys. Acta.*, 1953, **11**, 227.
(40) R. F. Steiner et A. J. MacAlister. — *J. of Polym. Sci.*, 1957, **24**, 105.
(41) Ph. Wahl. — *J. of Polym. Sci.*, 1958, **29**, 375.
(42) V. Fussganger. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1953, **35**, 185.
(43) G. Weber. — *Discuss. Faraday Soc.*, 1953, **13**, 33.
(44) Bingham et Jackson. — *Bull. Bur. Stds.*, 1918, **14**, 75; 1918, **14**, 59.
(45) J. Petit et R. Lumbroso. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 1541.
(46) B. Houel. — *Thèse*, Paris, 1961.
(47) Tobolsky. — JACS, 1958, **80**, 5927.
(48) M. Talat-Erben et S. Bywater. — *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 3710.
(49) C. Wippler et G. Scheibling. — *J. chim. phys.*, 1954, **51**, 201.
(50) G. Vallet. — *Thèse*, Strasbourg.
(51) W. R. Krigbaum. — *J. Polym. Sci*, 1958, **28**, 213.
(51) P. J. Flory. — Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press.
(53) G. Weber et F. W. Teale. — *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 640.
(54) G. Weber et F. W. Teale. — *Trans Faraday Soc.*, 1957, **53**, 646.
(55) W. Kauzmann et H. Eryring. — JACS, 1940. **62**. 3113.
(56) P. E. Rouse et K. Sittel. — *J. appl. Physics.*, 1953, **24**, 690.
(57) L. de Brouckere et L. N. H. Van Beek. — *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas.*, 1956, **75**, 355.
(58) W. C. E. Higgenson et N. S. Wooding. — *J. chem. Soc.*, 1952, p. 760.
(59) Brechtbuhler et Magat. — *J. chim. Phys.*, 1950, **47**, 679.
(60) Y. Nishijima et A. Teramoto. — Reports. on Progress in Polymer Physics in Japan, Vol. 1961.
(61) G. Weber. — *Advance In Protein Chemistry*, 1953, **8**, 415.

# TABLE DES MATIÈRES


Pages

INTRODUCTION ..... 1

PREMIÈRE PARTIE. — *Etudes théoriques et appareillage* ..... 9

I Polydispersité ..... 9

II Étude du modèle à sous chaîne de Gauss ..... 10

III Appareillage ..... 17

DEUXIÈME PARTIE. — *Etudes expérimentales* ..... 18

I Méthode générale de préparation des polymères fluorescents ..... 18

II Polyvinylamine ..... 19

III Polyparaaminostyrènes ..... 21

IV Polystyrolène portant un groupe aminé terminal ..... 34

CONCLUSION ..... 35

RÉFÉRENCES ..... 35

## DEUXIEME THESE

---

## PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *L'application du modèle métallique dans l'étude de l'absorption des colorants* ».

---

Strasbourg, le 23 février 1962.
*Le Président de Thèse,*
Ch. SADRON.

Vu :
Strasbourg, le 24 février 1962.
*Le Doyen,*
J. H. VIVIEN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER.
Strasbourg, le 26 février 1962.
*Le Recteur de l'Académie de* Strasbourg,
*Président du Conseil de l'Université,*
J. F. ANGELLOZ.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT. CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1963)